



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

Mme ROSANNE GRAVINA

le mercredi 12 octobre 2016

Titre :

Durabilité de faisceaux électriques - approche multi-échelle des phénomènes de corrosion associés aux connexions entre câbles en alliage d'aluminium 1370 et éléments de connectique en cuivre

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (C.I.R.I.M.A.T.)

Directeur(s) de Thèse :

MME CHRISTINE BLANC

Rapporteurs :

M. BERNARD NORMAND, INSA LYON

M. VINCENT VIGNAL, UNIVERSITE DE BOURGOGNE

Membre(s) du jury :

Mme FLORENCE PETTINARI-STURMEL, CEMES TOULOUSE, Président

M. ADRIEN LAURINO, LEONI WIRING SYSTEMS, Membre

Mme CHRISTINE BLANC, INP TOULOUSE, Membre

Mme ISABELLE AUBERT, UNIVERSITE DE BORDEAUX, Membre

RESUME

Cette thèse s'inscrit dans un programme de développement technologique de la Société LEONI. Ce programme de recherche a pour principal objectif de disposer, à l'issue des trois années de l'étude, d'un panel de connaissances scientifiques le plus pertinent possible relatif à la durabilité des faisceaux électriques, et plus particulièrement aux cinétiques de corrosion associées aux assemblages entre des câbles électriques en alliage d'aluminium AA1370 et des pièces de connectique en cuivre pur. La société LEONI souhaite également maîtriser les différentes étapes de fabrication de ces composants. En effet, les propriétés du câble, qui est constitué de fils en alliage d'aluminium AA 1370, sont conditionnées par chacune des étapes du procédé de mise en forme de ces fils. Ainsi les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont eu pour premier objectif d'analyser et de quantifier l'influence des différentes étapes de ce procédé de mise en forme sur le comportement en corrosion de l'alliage AA1370 sur la base d'une caractérisation précise de la microstructure du matériau aux différentes étapes du procédé. Les résultats mettent en évidence un couplage « résistance à la corrosion / paramètres microstructuraux critiques » à prendre en considération dans chacune des étapes de fabrication d'un câble en alliage AA1370. Ensuite, le comportement en corrosion d'un câble électrique a été étudié : les processus de corrosion mis en jeu au sein d'un câble constitué d'un nombre important de fils ont ainsi été identifiés, avec en particulier la problématique du confinement de l'électrolyte entre les différents fils du câble. Ces résultats montrent que la connaissance des processus électrochimiques se produisant sur un fil en alliage AA1370 ne suffit pas pour comprendre le comportement en corrosion d'un câble constitué de ces mêmes fils. La géométrie du produit final est un paramètre du 1^{er} ordre. Enfin, le comportement en corrosion d'un assemblage entre un câble en alliage AA1370 et une pièce de connectique en cuivre pur a été étudié à l'aide de techniques de microscopie et d'électrochimie locale afin d'identifier les processus de corrosion mis en jeu lors du couplage galvanique Al/Cu en prenant en compte la géométrie particulière de l'assemblage. L'influence de l'agressivité du milieu sur la durabilité de ces assemblages a été étudiée en combinant l'ensemble des résultats avec ceux obtenus lors d'essais de corrosion industriels. L'étude dans son ensemble a permis de générer des avancées significatives dans la compréhension des mécanismes de corrosion à l'échelle de l'alliage AA1370 sélectionné mais également à l'échelle de l'assemblage.

ABSTRACT

This work was performed in the framework of a technological development program with LEONI. The aim of this research program was to provide technical skills and scientific knowledge on the durability in automotive harness environment of a wiring harness; it was focused on the corrosion behavior of an assembly between a AA1370 wire and pure Cu connector. Automotive wires are constituted of small diameter strands which are manufactured following a multistep forming process. Thus, the first objective of this work was to analyze the influence of each step of the forming process on the corrosion behavior of AA1370 alloy. The results show that a « microstructural parameters – corrosion resistance » relationship can be established and must be taken into account in each step of the forming process of an AA 1370 strand arm. Then, the electrochemical processes occurring when the wire was exposed to an aqueous environment were investigated using electrochemical impedance measurements. The results show that the corrosion behavior of the wire was controlled by the formation of a confined electrolyte between the strand arms. Therefore the knowledge of the electrochemical processes occurring for AA1370 alloy strands was not sufficient to explain the corrosion behavior of a wire made of the same strands. The investigation of wire specific corrosion behavior showed the benefits to work with a representative geometry of the final product instead of testing single strand alone. Then, the corrosion behavior of the assembly between a AA1370 wire and pure Cu connector was also investigated coupling electrochemical measurements and microscope observations, to identify the corrosion processes involved during Al/Cu galvanic coupling, considering a representative geometry of the assembly. Finally, the results from laboratory tests were compared to those from industrial validation tests in order to study the influence of the environment aggressiveness on the assembly durability. The study led to significant advances in the understanding of the corrosion mechanisms at the alloy scale and also at the assembly scale.

« Le fer se rouille, faute de s'en servir, l'eau stagnante perd de sa pureté et se glace par le froid.

De même, l'inaction sape la vigueur de l'esprit. »

Léonard De Vinci

REMERCIEMENTS

Le travail de synthèse que nécessite la rédaction d'une thèse est difficile, mais à présent que je me retrouve face à mes remerciements, je me sens tout aussi impuissante. Alors je me lance en disant un grand Merci aux personnes qui ont cru en moi et qui m'ont permis d'arriver au bout de cette thèse.

Je tiens tout d'abord à adresser mes plus vifs remerciements à ma directrice de thèse, le Professeur Christine Blanc, qui m'a soutenue tout au long de mon travail, et à la direction avisée, fidèle et exigeante grâce à laquelle cette thèse doit beaucoup. Merci pour tes multiples conseils et pour toutes les heures que tu as consacrées à diriger cette recherche. Tes qualités scientifiques exceptionnelles mais également humaines, d'écoute et de compréhension, m'ont beaucoup appris. Elles ont été et resteront des moteurs dans ma vie professionnelle et personnelle.

Je souhaite remercier mes rapporteurs pour le temps qu'ils ont accordé à la lecture de cette thèse et à l'élaboration de leur rapport, Vincent Vignal, Directeur de recherche CNRS à l'Université de Bourgogne, et Bernard Normand, Professeur à l'INSA de Lyon. Je remercie également les examinatrices, Isabelle Aubert, Maître de conférences à l'Université de Bordeaux, et Florence Pettinari-Sturm, Professeur à l'Université de Toulouse, qui ont pris le temps de lire ce document.

Ce travail n'aurait pas été possible sans la société LEONI WIRING SYSTEMS FRANCE, initiatrice et fondatrice de cette thèse, qui m'a permis de m'épanouir scientifiquement sur un sujet de recherche au plus près des problématiques industrielles. Je remercie tout particulièrement le « binôme » Jean-Paul Harouard et Adrien Laurino, avec qui j'ai eu la chance de travailler durant ces trois années et qui m'a beaucoup apporté. Merci pour votre gentillesse et votre disponibilité au cours de ces trois années. Je remercie une fois de plus Adrien Laurino, ainsi que Louis Chrétien, pour leur présence dans le jury. Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à l'ensemble des collègues du CRD de Montigny. Merci pour ces moments de partage autour d'un café, d'un « bon » repas à la Sodexo, ou encore autour d'une partie de tarot. Merci à Laurent F., Bastien, Jean-René, Véro., Laurent A., Marc, au *Bench* et à tous les autres. Merci à mes voisins de bureau du 1^{er} étage, je pense notamment à Gaby, Djena, Sarah, Asma, Savora, Jean-Marie, Arnaud, Séverine, Lainé, Johanna, Raja.

A l'issue de la rédaction de ce mémoire, je suis convaincue que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce projet sans le soutien d'un grand nombre de personnes. Leur générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifesté à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser.

Je souhaiterais ainsi remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à cette thèse. Merci :

Bernard Viguié pour nos discussions concernant les analyses EBSD, et ton entrain à parler de *tremouille* ;

Marie-Christine Lafont, pour les observations MET et nos échanges dans la pénombre de la salle du MET ;

Claudie Josse pour les analyses EBSD, les observations par MEB-FIB, pour ta gentillesse, ton enthousiasme et ta pédagogie ;

Joël Alexis pour les premières analyses EBSD, les mesures de nanodureté et l'accueil au Laboratoire Génie de production à l'ENIT ;

Nadine Pébère, pour nos discussions concernant l'analyse des résultats d'impédance et en particulier d'impédance locale ;

Son Nguyen pour ton aide dans la réalisation des essais d'impédance locale ;

Alexandre Frelon pour, entre autres, tes conseils avisés et ta spontanéité ;

Ronan Mainguy pour ton aide lors du montage des essais de corrosion atmosphérique à Palavas, et pour ton indispensabilité au laboratoire.

De manière générale, je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à tous les membres du CIRIMAT, que j'ai côtoyés pendant ces années et que je n'ai pas cités.

Mes premiers remerciements vont à mes co-bureaux : Francky pour ta présence (qui s'étale sur mon bureau), tes restes de Ricoré et toutes nos petites attentions mutuelles ; Alex & Ronan qui sont partis trop tôt (de l'autre côté du mur) ; Olga pour ta sensibilité féminine, ta gentillesse et ta présence qui me furent essentielles durant la période délicate qu'est la rédaction ; Florian et Gaétan, les valeureux stagiaires ; Lionel, technicien de passage ; et enfin les nouveaux Xavier, Rémi et Nathan. Je pense également à certains de mes voisins de la *rue Jany* : Dominique pour ton entrain de bon matin, Éric pour ton soutien scientifique et moral, Benoît pour ta gentillesse discrète ; puis Jany, Katia et Caroline, pour vos rires et sourires communicatifs.

Merci à la *team corrosion* : mes mentors Clément et Mathilde (les deux Roro vous remercient), Loïc, Marie-Laetitia, Romain, Manon. Merci aux copines *A7iennes*, Héloïse et Alexandra (courage c'est bientôt votre tour !). Merci à tous ceux avec qui j'ai pu partager les joies culinaires de la salle *calcul et +* : doctorants, Pauline, Son, Jacques, Charlotte, Alexandre P., Matthieu ; et permanents, Aurélie, Julitte, Corinne, Claire, Lydia, Maëlenn, Diane, Ghislaine, Jérémy, Thomas, Nicolas, Greg, Christophe, Olivier – pour n'en citer que quelques-uns. Merci à Michau pour l'organisation des week-ends estivaux et hivernaux, et à André, Coco, les deux Auréliens, Tuteur et tous les autres, qui ont animé ces escapades. Enfin merci à tous les autres thésards pour l'ambiance au labo et ailleurs : Samuel, Simon, Fouzi, Camille, Maela, Pierre P., Bruno, Elodie, Benoît, Andreas, Anne, Emilie, Jordan, Rawen, Ugras. Sans oublier les anciens : Bertrand, Maxime, Pierre G., Sylvaine, Koonrad, Jean, Florian, Jonathan, Omar, Fatah, Sabrina, Pierre-Luc, Aneesha, Sheyla.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissés ces derniers mois pour achever cette thèse.

Mes remerciements vont à tous mes amis, qu'ils soient parisiens, nîmois, toulousains ou genevois. Merci à la bande de *coupines*, à la sacrée équipe de *copaings*, aux hôtes des week-ends *smartbox*, aux *GP* et leurs *FdGP*, au *trépied*, à *KamAli*.

Ma reconnaissance va ensuite à ceux qui ont plus particulièrement assuré le soutien affectif de ce travail doctoral : ma famille ainsi que la belle famille. Merci à l'équipe Blanquefort. Merci au clan *PFS*. Merci à mes grands-parents qui m'ont toujours soutenue. Enfin, merci à mes parents pour votre présence et vos encouragements, malgré la distance et chacun à votre manière, qui sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je fais.

Mes derniers remerciements vont à Arthur, qui m'a soutenue et supportée dans tout ce que j'ai entrepris. Merci pour ton soutien quotidien, ton exigence et ton enthousiasme contagieux à l'égard de mes travaux comme de la vie en général. Dans tout ce que j'ai pu souffrir pour obtenir, il a été là pour moi, mon *A/R*...

J'en oublie certainement encore, et je vous prie de m'en excuser.
Encore un grand merci à tous pour m'avoir conduite à ce jour mémorable.

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1 Corrosion des assemblages électriques utilisés dans le secteur automobile	10
1.1 Généralités sur les assemblages électriques du secteur automobile.....	10
a. Composition d'une ligne électrique automobile	10
b. Fabrication d'un assemblage électrique	12
1.2 Corrosion des assemblages électriques	14
a. Positionnement du problème	14
b. Etude de la corrosion d'un assemblage	15
1.3 Conclusion	17
2 Procédés de mise en forme et microstructure des alliages d'aluminium de la série 1xxx	19
2.1 Aluminiums industriels non alliés.....	19
a. Présentation générale de l'aluminium et de ses alliages	19
b. Caractéristiques de l'alliage AA1370	21
2.2 Influence du procédé de mise en forme sur les caractéristiques des alliages d'aluminium 1xxx	23
a. Description du procédé de mise en forme de fils fins en alliage AA1370	23
b. Evolution de la microstructure de déformation	24
c. Texture de déformation	26
d. Etapes de restauration et de recristallisation	27
e. Corrélation microstructure/propriétés mécaniques.....	28
2.3 Conclusion	29
3 Comportement en corrosion de l'alliage AA1370	31
3.1 Comportement en corrosion de l'alliage AA1370.....	31
a. Comportement en corrosion de l'aluminium et de ses alliages de la série 1xxx.....	31
b. Influence des paramètres microstructuraux	33
3.2 Comportement en corrosion des alliages de la série 1XXX en milieu confiné ...	36
a. Spécificité du milieu confiné	36
b. Mesures d'impédance en milieu confiné	38
3.3 Couplage galvanique Al-Cu.....	38
a. Généralités	38
b. Comportement en corrosion de l'aluminium dans un milieu contenant du cuivre	39
c. Etudes réalisées avec des électrodes modèles	41
3.4 Conclusion	42
4 Conclusion générale de la synthèse bibliographique	43
5 Références	44
Liste des figures et des tableaux	49

CHAPITRE II. INFLUENCE DU PROCEDE DE MISE EN FORME SUR LES CARACTERISTIQUES DE L'ALLIAGE AA1370	51
1 Techniques expérimentales	56
1.1 Techniques de microscopie et de caractérisation microstructurale	56
a. La microscopie optique (MO)	56
b. La microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse dispersive en énergies de rayons X (MEB/EDS)	57
c. La microscopie électronique à balayage avec faisceau d'ions focalisés (MEB/FIB)	57
d. La microscopie électronique à balayage couplée à une analyse par diffraction d'électrons rétrodiffusés (MEB/EBSD).....	58
e. La microscopie électronique en transmission (MET)	59
f. Composition chimique	59
1.2 Essais mécaniques.....	60
a. Traction.....	60
b. Dureté	60
1.3 Essais électrochimiques	61
a. Matériel et solutions.....	61
b. La chronopotentiométrie.....	62
c. La voltampérométrie	62
2 Matériau d'étude : microstructure et propriétés mécaniques.....	63
2.1 Composition de l'alliage d'étude.....	63
2.2 Etat de précipitation	64
2.3 Textures morphologique et cristallographique	66
2.4 Taille de grain et caractérisation des interfaces.....	68
2.5 Désorientation interne.....	72
2.6 Corrélation microstructure / propriétés mécaniques	75
3 Comportement en corrosion de l'alliage AA1370	77
3.1 Première approche du comportement en corrosion de l'alliage AA1370	77
a. Essais électrochimiques	77
b. Morphologie de l'endommagement en corrosion	78
3.2 Influence du procédé de mise en forme sur le comportement en corrosion de l'alliage	79
a. Questions préliminaires	79
b. Couplage microstructure/environnement/corrosion.....	80
4 Discussion : identification des paramètres microstructuraux critiques vis-a-vis de la corrosion.....	85
5 Conclusion générale du chapitre II.....	87
6 Références	88
Liste des figures et des tableaux	95

CHAPITRE III. COMPORTEMENT EN CORROSION D'UN CABLE EN ALLIAGE AA1370	97
1 Techniques expérimentales	102
1.1 Essais industriels	102
a. La corrosion atmosphérique	102
b. Le SWAAT test (SeaWaterAcidified Test).....	102
1.2 Essais électrochimiques	103
a. Méthodes électrochimiques stationnaires – Rappel.....	103
b. Méthode électrochimique transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique	103
c. Dispositif et mode opératoire utilisés lors des essais électrochimiques.....	105
1.3 Technique de caractérisation de l'endommagement en corrosion	106
a. Défauts de corrosion.....	106
b. Abattement des propriétés mécaniques	106
2 Systèmes d'étude : caractérisation et préparation.....	107
2.1 Composition du fil d'aluminium.....	107
2.2 Types d'échantillon étudiés	107
a. Le fil	107
b. Le câble	107
2.3 Préparation des échantillons pour les mesures électrochimiques.....	108
a. Configurations des électrodes de travail	108
b. Préparation de surface	109
3 Comportement en corrosion du câble.....	111
3.1 Mise en évidence du comportement en corrosion particulier du câble.....	111
a. Essais industriels	111
b. Essais en laboratoire	112
3.2 Identification des processus électrochimiques.....	118
a. Fil	118
b. Câble	121
3.3 Cinétique de corrosion & évolution des systèmes au cours du temps	123
a. Mesure du potentiel de corrosion	123
b. Mesures d'impédance électrochimique	124
3.4 Influence de la configuration de l'électrode.....	129
a. Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps.....	130
b. Mesures d'impédance électrochimique	132
4 Conclusion générale du chapitre III	139
5 Références	140
Liste des figures et des tableaux	142

CHAPITRE IV. COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ASSEMBLAGE ENTRE UN CABLE EN ALLIAGE AA1370 ET UNE PIECE DE CONNECTIQUE EN CUIVRE PUR 145

1	Techniques expérimentales	150
1.1	Caractérisation microstructurale.....	150
a.	Microscopie optique.....	150
b.	Microscopie électronique à balayage	150
c.	Microscopie électronique en transmission.....	151
1.2	Caractérisation des propriétés mécaniques.....	151
a.	Traction.....	151
b.	Dureté	151
1.3	Caractérisation électrochimique	151
a.	Caractérisation du comportement global en corrosion.....	151
b.	Essais industriels de caractérisation de la tenue en corrosion	153
c.	Caractérisation électrochimique locale.....	155
2	Système d'étude : Microstructure et propriétés mécaniques.....	159
2.1	Présentation de l'assemblage	159
a.	Caractérisation des pièces assemblées	159
b.	Procédé d'assemblage	160
c.	Macrostructure de l'assemblage.....	161
2.2	Microstructure et propriétés mécaniques de l'assemblage.....	162
a.	Effet du procédé de soudage sur la microstructure des métaux soudés	162
b.	Propriétés mécaniques globales	166
c.	Propriétés mécaniques locales.....	166
3	Comportement en corrosion de l'assemblage	169
3.1	Mise en évidence du couplage galvanique Al/Cu	169
a.	Comportement en corrosion des matériaux pris individuellement	169
b.	Couplages galvaniques : Fil Al/Cu et Câble Al/Cu	173
3.2	Influence de l'environnement sur les cinétiques de corrosion des assemblages... ..	180
a.	Influence de l'agressivité du milieu.....	181
b.	Influence des conditions d'exposition	182
3.3	Compréhension des mécanismes de corrosion à l'interface Al/Cu	185
a.	Comportement en corrosion global de l'assemblage	186
b.	Observation de l'endommagement en corrosion.....	190
c.	Cartographies d'admittance locale	192
d.	Mesures d'impédance électrochimique locale.....	193
4	Conclusion générale du chapitre IV	199
	Références	200
	Liste des figures et des tableaux	202

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	205
ANNEXES	211
Annexe 1 : Caractérisation d'un fil fin de diamètre 1,34mm.....	213
Annexe 2 : Caractérisation du fil déformé de diamètre 0,52 mm après recuit	219
Annexe 3 : Représentativité de la surface exposée	223
Annexe 4 : Influence de la géométrie des électrodes de travail sur les mesures électrochimiques	225
Annexe 5 : Influence d'une couche en surface altérée par le polissage mécanique sur les caractéristiques de l'alliage AA1370	229
Annexe 6 : Vérification de l'homogénéité du comportement en corrosion des fils constitutifs du câble.....	233
Annexe 7 : Mesure d'impédance électrochimique sur l'ébauche en alliage AA1370	235
Références	240
Liste des figures et tableaux	241

INTRODUCTION

Ce travail de thèse s'inscrit dans un programme de développement technologique de la Société LEONI qui a pour principal objectif de générer un panel de connaissances scientifiques, en vue de servir de support aux projets développés pour le remplacement du cuivre par l'aluminium au sein des câblages électriques automobiles. En effet, au regard des contraintes environnementales, comme la réduction des émissions de gaz à effet de serre, qui apparaissent comme des enjeux majeurs pour les pays industriels, les constructeurs du secteur automobile ont cherché à réduire le poids, et par là même, la consommation des automobiles. Par ailleurs, la hausse du prix du cuivre et les enjeux économiques du secteur automobile ont rendu attractifs d'autres métaux plus légers et plus avantageux en termes de coût de matière première, tels l'aluminium et ses alliages. C'est dans ce contexte que la Société LEONI, fournisseur mondial et reconnu dans le domaine des faisceaux électriques automobiles, a mis en place la substitution de certains câbles en cuivre par des câbles en aluminium ou l'un de ses alliages, pour réduire le poids de ses faisceaux électriques.

Conjointement à ces innovations, la durée de vie des composants des véhicules est une problématique que les constructeurs doivent prendre en compte dès l'étape de conception des composants. Pour ce qui concerne les faisceaux électriques, l'un des modes d'endommagement à considérer est la corrosion. Effectivement, au sein d'un véhicule, le risque d'une exposition à des fluides externes plus ou moins corrosifs comme les sels de déneigement, mais également aux différents fluides contenus dans le véhicule comme le liquide de batterie et le liquide lave-vitres, n'est pas négligeable. Ainsi la Société LEONI et le laboratoire CIRIMAT collaborent depuis 2009 afin d'atteindre l'objectif final qui est de développer à l'horizon 2016, à partir notamment des résultats du travail de recherche décrit dans ce document, des spécifications représentatives des conditions réelles de service des faisceaux électriques automobiles constitués de câble en aluminium afin d'en évaluer les durées de vie.

Ainsi, ce travail de thèse fait suite à une précédente collaboration entre la Société LEONI et le laboratoire du CIRIMAT, plus spécifiquement à la thèse d'Adrien Laurino, qui a permis d'identifier les alliages d'aluminium AA1370 et AA6101 comme des solutions prometteuses de substitution du cuivre dans les faisceaux électriques sur la base d'une analyse fonctionnelle bien argumentée. Dans ce travail, l'attention avait été essentiellement portée sur l'alliage AA6101 ; ainsi, ces précédents travaux ont également permis de fournir une étude détaillée du comportement en corrosion de l'alliage AA6101 sous différents états métallurgiques, l'alliage AA1370 n'ayant lui pas fait l'objet d'une étude approfondie. Pour des raisons économiques, la Société LEONI se tourne désormais essentiellement vers l'alliage AA1370. Le présent projet a donc été pensé et construit par les deux partenaires cités précédemment afin de progresser dans la compréhension du comportement en corrosion de faisceaux électriques constitués de câble en alliage d'aluminium AA1370. De nombreux éléments de réponse ont été apportés au cours de la thèse d'Adrien Laurino pour ce qui concerne le comportement en corrosion de câbles en alliage AA6101. L'un des principaux résultats de ce précédent travail de thèse concerne l'influence des procédés de transformation sur le comportement en corrosion du matériau. En effet, ces travaux ont montré que le tréfilage, procédé relativement sévère de mise en forme des fils fins utilisés au sein des câblages automobiles, a pour effet de modifier fortement la microstructure du matériau et ainsi de modifier ses propriétés mécaniques et sa tenue à la corrosion. Dans le présent travail, une attention particulière devra donc être portée sur l'influence des différentes étapes du procédé de mise en forme sur les propriétés d'usage de l'alliage retenu, qui est la nuance AA1370. Par ailleurs, compte-tenu de la complexité du problème, les précédents travaux nés de la collaboration entre la Société LEONI et le laboratoire CIRIMAT ne concernaient que l'étude du produit élémentaire, c'est-à-dire le fil qui constitue le câble. Le travail de doctorat décrit dans ce manuscrit a également été consacré à l'étude du produit final : le câble constitué d'un nombre très important de fils. Cette étude permettra à la Société LEONI d'identifier les mécanismes de corrosion mis en jeu pour un câble et d'évaluer sa résistance à la corrosion en fonction de l'agressivité du milieu.

Par ailleurs, les contraintes économiques du secteur automobile font qu'il n'est pas possible d'assurer une étanchéité de l'ensemble des câbles au contraire du secteur aéronautique. Les principales difficultés concernent les connections sachant que c'est à ce niveau-là que les fils, constitutifs des câbles, sont mis à nu pour être assemblés aux éléments de connectique. Ces éléments de connectique sont actuellement en cuivre, et la Société LEONI ne souhaite pas introduire de modifications pour ce qui les concerne. Par conséquent, le remplacement des câbles en cuivre par des câbles en aluminium génère un assemblage multi-matériaux où les couplages galvaniques aluminium – cuivre peuvent conduire à un endommagement prématuré des connections et, par là même des faisceaux, endommagement dépendant bien entendu du milieu auquel seront exposés ces assemblages. Or, pour les faisceaux, les spécifications aujourd'hui considérées dans l'industrie de l'automobile sont adaptées aux assemblages cuivre – cuivre. Ainsi l'utilisation de câbles en aluminium raccordés à des produits cuivreux remet en cause certains essais usuels et plus particulièrement les essais destinés à évaluer le comportement en corrosion des faisceaux. En effet, au cours d'essais de brouillard salin d'une durée de 100 à 500 heures suivant les cahiers des charges du secteur automobile en vigueur, la Société LEONI a constaté la destruction totale de liaisons soudées aluminium – cuivre tandis que des essais en conditions réelles, sur véhicule, n'ont pas révélé les mêmes dégradations sur ces assemblages multi-matériaux par rapport à ce qui était observé avec les assemblages cuivre – cuivre. C'est pourquoi, LEONI remet en cause en partie les essais de brouillard salin. Bien que le sel de déneigement soit un agent chimique corrosif représentatif des conditions réelles de fonctionnement, les concentrations utilisées lors de ces essais et les durées de ces derniers ne sont pas adaptées pour certifier la capacité du nouveau produit à assurer sa fonction pour toute la durée de vie du véhicule. Ainsi pour assurer la durée de vie de ses faisceaux électriques et, par exemple, identifier s'il est nécessaire de mettre en œuvre des moyens de protection contre la corrosion, en particulier au niveau des connections, LEONI doit donc disposer aujourd'hui de moyens d'essais pertinents pour mesurer la tenue à la corrosion d'assemblages aluminium – cuivre. Cela constitue un vrai défi technologique compte-tenu des spécificités de ces assemblages.

Effectivement, les techniques d'assemblage actuellement utilisées par LEONI, et que la société souhaite maintenir, sont le sertissage et le soudage par ultrason. Ces deux modes d'assemblage peuvent conduire à une forte évolution de la microstructure des matériaux du fait d'une sévère déformation plastique et, dans le cas du soudage, d'un apport d'énergie thermique. Ainsi, les techniques d'assemblage utilisées peuvent accroître l'hétérogénéité de la matière, et donc des comportements en corrosion, au niveau de l'assemblage. Le procédé d'assemblage retenu pour ces travaux de thèse est le soudage par ultrason. L'influence de ce procédé d'assemblage sur les propriétés mécaniques, la microstructure et également la tenue à la corrosion de l'assemblage multi-matériaux aluminium – cuivre devra donc être considérée.

Comme cela a été dit précédemment, même si LEONI dispose à l'heure actuelle de moyens permettant de développer les produits de câblage en aluminium, la société manque de recul sur la compréhension des phénomènes de corrosion observés à l'origine des dysfonctionnements de ses produits. En effet, plusieurs critères tels que la géométrie des pièces, la variation continue du milieu corrosif sur un véhicule et l'hétérogénéité des matériaux, jouent un rôle majeur dans les mécanismes de corrosion pouvant intervenir et rendent leur modélisation difficile. C'est pourquoi, dans le cadre du programme de développement technologique de LEONI, l'objectif de ce manuscrit est d'apporter des éléments de compréhension pour ce qui concerne le comportement en corrosion d'assemblages multi-matériaux aluminium – cuivre afin d'évaluer leur durée de vie. De plus la démarche employée doit intégrer le fait que les observations des dégradations in situ des câbles électriques montrent clairement des différences de durée de vie en fonction de la localisation des assemblages aluminium – cuivre au sein du véhicule. Ces différences sont essentiellement liées à une diversité des niveaux d'agressivité des fluides présents dans un véhicule. Dans le cadre de l'optimisation des produits aluminium – cuivre souhaitée par LEONI, il s'agira donc aussi d'étudier et de comprendre l'influence du milieu sur les cinétiques de corrosion des assemblages aluminium – cuivre par le biais de différents types d'essais tels que les essais conventionnels d'immersion, mais également des essais de

corrosion avec cyclage, des essais industriels adaptés aux pièces automobiles en aluminium ou encore des essais de type corrosion naturelle.

Puisque les processus de corrosion mis en jeu au niveau de ces assemblages sont rendus complexes par le comportement en corrosion intrinsèque des matériaux, dépendant du mode de déformation subi, et par la géométrie des câbles et des assemblages à l'origine d'hétérogénéités du milieu, le problème nécessite d'être appréhendé à une échelle locale pour effectuer ensuite un transfert à l'échelle globale qui est celle que pourra traiter LEONI pour la mise en place des moyens d'essais cités précédemment. Ainsi le travail de thèse présenté dans ce manuscrit et dirigé par Mme Christine Blanc du laboratoire CIRIMAT est construit suivant une approche multi-échelle : un premier axe de recherche à l'échelle du métal de base (l'alliage AA1370), un second axe d'étude défini à l'échelle du câble et un troisième axe de recherche à l'échelle de l'assemblage.

Sur la base de cette réflexion, les résultats de cette étude sont présentés dans ce manuscrit articulé autour de quatre chapitres :

- Le premier chapitre positionne l'étude à travers une synthèse bibliographique. Il présente, d'une part la corrosion des assemblages électriques utilisés dans le secteur automobile, et d'autre part l'état actuel des connaissances sur le comportement en corrosion de l'alliage AA1370 lié aux modes de déformation imposés au cours de sa mise en forme.
- Le second chapitre a pour objet de décrire les propriétés de base de l'alliage AA1370. L'étude s'est principalement portée sur trois états métallurgiques correspondant aux différentes étapes de mise en forme de fil constitutif d'un câble électrique. La démarche adoptée dans ce deuxième chapitre consiste à décrire l'impact de chaque étape du processus de mise en forme d'un fil en alliage AA1370 sur sa microstructure, ses propriétés mécaniques, et son comportement en corrosion. Cette première étape de l'étude est cruciale pour identifier les évolutions microstructurales au cours du procédé de mise en forme et leur influence sur le comportement en corrosion de l'alliage.
- Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation du comportement électrochimique d'un câble constitué d'un nombre important de fils en alliage d'aluminium AA1370 sur la base d'une comparaison avec le comportement électrochimique d'un de ces fils. Grâce à la mise en œuvre de différentes techniques d'étude électrochimique, nous nous attacherons à identifier les processus électrochimiques mis en jeu au sein d'un câble et à évaluer sa résistance à la corrosion.
- Enfin, la durabilité des assemblages aluminium – cuivre est étudiée dans le dernier chapitre sur la base de l'analyse de l'influence du procédé d'assemblage sur les caractéristiques des matériaux et des effets de couplage galvanique entre alliage d'aluminium et cuivre grâce à des techniques électrochimiques globales et locales, en prenant en compte l'ensemble des connaissances générées au cours des travaux de recherche.

Le manuscrit s'achève sur une conclusion dans laquelle les résultats majeurs des travaux décrits dans les chapitres de thèse sont résumés, ce qui permet de conclure le manuscrit en mettant en relief les connaissances apportées par ce travail de thèse pour le comportement en corrosion d'assemblages aluminium – cuivre.

CHAPITRE I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1	Corrosion des assemblages électriques utilisés dans le secteur automobile	10
1.1	Généralités sur les assemblages électriques du secteur automobile.....	10
a.	Composition d'une ligne électrique automobile	10
b.	Fabrication d'un assemblage électrique	12
1.2	Corrosion des assemblages électriques	14
a.	Positionnement du problème	14
b.	Etude de la corrosion d'un assemblage	15
1.3	Conclusion	17
2	Procédés de mise en forme et microstructure des alliages d'aluminium de la série 1xxx	19
2.1	Aluminiums industriels non alliés.....	19
a.	Présentation générale de l'aluminium et de ses alliages	19
b.	Caractéristiques de l'alliage AA1370.....	21
2.2	Influence du procédé de mise en forme sur les caractéristiques des alliages d'aluminium 1xxx	23
a.	Description du procédé de mise en forme de fils fins en alliage AA1370	23
b.	Evolution de la microstructure de déformation	24
c.	Texture de déformation	26
d.	Etapes de restauration et de recristallisation	27
e.	Corrélation microstructure/propriétés mécaniques.....	28
2.3	Conclusion	29
3	Comportement en corrosion de l'alliage AA1370	31
3.1	Comportement en corrosion de l'alliage AA1370.....	31
a.	Comportement en corrosion de l'aluminium et de ses alliages de la série 1xxx.....	31
b.	Influence des paramètres microstructuraux	33
3.2	Comportement en corrosion des alliages de la série 1XXX en milieu confiné ...	36
a.	Spécificité du milieu confiné	36
b.	Mesures d'impédance en milieu confiné	38
3.3	Couplage galvanique Al-Cu.....	38
a.	Généralités	38
b.	Comportement en corrosion de l'aluminium dans un milieu contenant du cuivre.....	39
c.	Etudes réalisées avec des électrodes modèles	41
3.4	Conclusion	42
4	Conclusion générale de la synthèse bibliographique	43
5	Références	44
	Liste des figures et des tableaux	49

1. Corrosion des assemblages électriques utilisés dans le secteur automobile

L'objectif de l'étude étant de générer un panel de connaissances scientifiques sur la durabilité des faisceaux électriques, en terme de cinétique de corrosion, et plus particulièrement sur les cinétiques de corrosion d'assemblage entre des câbles en alliage AA1370 et des pièces de connectique en cuivre pur, ce premier chapitre de synthèse bibliographique vise à bâtir un solide socle de connaissances pour ce qui concerne la corrosion d'un câble en aluminium utilisé dans les faisceaux électriques.

Afin de répondre à ces attentes, cette synthèse bibliographique va, dans un premier temps, être consacrée à une présentation des assemblages électriques et de leur utilisation dans le secteur automobile, et plus particulièrement du comportement en corrosion de câbles métalliques sur la base d'études issues de la littérature. Dans un second temps, les caractéristiques de l'alliage d'étude seront présentées et l'influence du procédé de mise en forme de fil fin sur ses propriétés microstructurales sera discutée. Une troisième partie sera consacrée à la corrosion des alliages de la série 1xxx, plus particulièrement à l'influence des évolutions microstructurales au cours du procédé de mise en forme d'un alliage de la série 1xxx sur son comportement en corrosion. Cette partie s'intéressera ensuite aux résultats bibliographiques ayant trait au couplage galvanique aluminium – cuivre et au comportement en corrosion des alliages d'aluminium en milieu confiné, thématiques de recherche permettant une meilleure compréhension de la durabilité des nouveaux assemblages multi-matériaux aluminium – cuivre pour des applications automobiles.

1 CORROSION DES ASSEMBLAGES ELECTRIQUES UTILISES DANS LE SECTEUR AUTOMOBILE

Cette première partie permet de décrire les caractéristiques générales de faisceaux électriques et de ses assemblages entre câbles et pièces de connectique, afin d'aborder au mieux les problématiques de corrosion des assemblages électriques.

1.1 Généralités sur les assemblages électriques du secteur automobile

a. Composition d'une ligne électrique automobile

Un véhicule automobile peut être subdivisé en trois parties : le compartiment moteur, l'habitacle, et les ouvrants (Figure I - 1a). La transmission de données, d'information et de puissance entre ces différentes parties se fait par l'intermédiaire de faisceaux électriques. Un faisceau électrique est l'ensemble des composants électriques et des composants de protection ; il résulte de l'assemblage de câbles, d'éléments de connectique et de péri-connectique. Un connecteur est l'ensemble des raccordements électriques qui associent les conducteurs entre eux ou avec les différents composants électriques des automobiles (Figure I - 1b et Figure I - 1c).

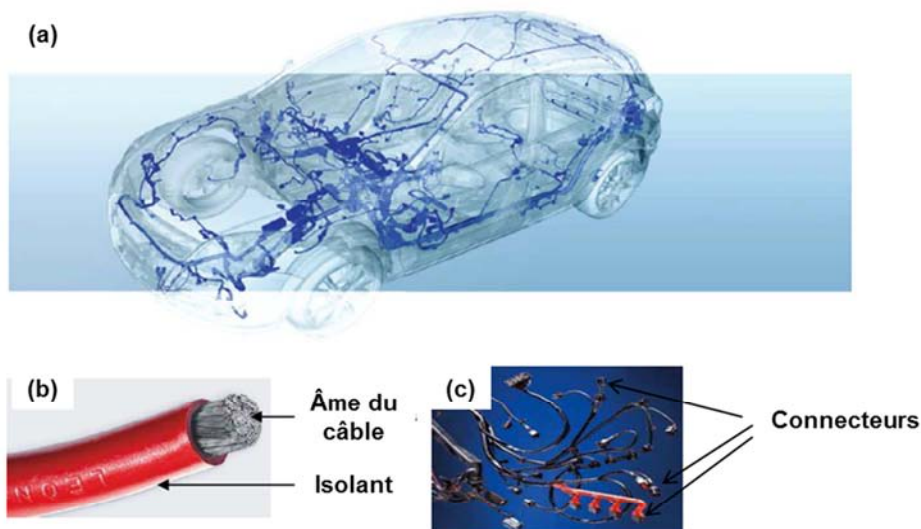


Figure I - 1. (a) Vue d'ensemble du système de câblage électrique d'un véhicule. (b) câble électrique automobile. (c) faisceau électrique automobile

Le domaine d'intervention du sujet d'étude ne concerne que le périmètre électrique et non le périmètre électronique. Ainsi, seuls les composants d'une ligne simple seront présentés.

Dans un véhicule, deux composants sont des générateurs électriques :

- La batterie, qui impose en sortie une tension de 12V, limitée en puissance à fournir.
- Un alternateur, qui fonctionne lorsque le moteur tourne. Il transforme l'énergie mécanique en énergie électrique et impose en sortie une tension de l'ordre de 13,5V.

En bout de ligne, se trouve le consommateur qui impose le courant nécessaire à son fonctionnement. L'intensité fournie est considérée comme constante, sur l'ensemble de la ligne, ce qui explique, en considérant la loi d'Ohm, les chutes de tension observées. La protection des lignes est assurée par deux types de composants, à savoir les fusibles et les relais. Les fusibles sont placés en amont des consommateurs ou des fils. Le fusible protège la ligne en interrompant le courant en cas de surintensité, qui peut engendrer la fusion des composants de la ligne et parfois des incendies. En effet, dans ce cas de figure, du fait de l'effet Joule, l'échauffement est

sévère ce qui provoque la fusion du filament du fusible qui coupe la ligne et le passage du courant. Ce principe permet de protéger les différents composants. Les relais ont pour fonction la commutation, activée par un phénomène électronique. Ils permettent de faire circuler de fortes intensités dans les interrupteurs commandant les gros consommateurs de puissance. Un relais est constitué d'une bobine qui sert d'organe de commande. Le passage du courant dans cette bobine engendre un champ électromagnétique qui permet le déplacement d'un interrupteur monté sur axe mobile.

Le câble est le composant majoritaire du faisceau. Un véhicule est traversé par environ 5 km de câbles. Un câble est constitué de deux parties : l'âme, composée des brins conducteurs électriques, qui transmet la puissance électrique, et l'isolant polymère qui assure une protection anticorrosion et augmente la tenue mécanique du câble (Figure I - 1b).

Il existe différentes nomenclatures permettant de désigner l'ensemble des câbles utilisés dans un faisceau électrique automobile. Elles sont différenciées suivant :

- La section de l'âme du câble, et sa masse linéique maximale (kg/km)
- Leur classe de température couvrant une gamme de température de service allant de -40°C à 250°C
- Leur classe de vibration liée à l'environnement du produit (caisse, ou moteur)
- Leur classe d'étanchéité liée à l'emplacement du produit (habitacle, coffre, ouvrant)

Le paragraphe qui suit vise à expliquer les différentes étapes de fabrication d'un câble. Pour illustrer le propos en s'extrayant d'un cas très général, différents détails comme le diamètre des fils, les températures de traitement, etc., sont donnés : ils correspondent au cas précis de nos travaux. Bien entendu, la réalité industrielle est construite sur une variété de diamètres de fils, câbles, La première étape de fabrication d'un câble consiste donc à effectuer une coulée continue, qui permet d'obtenir des barres cylindriques de diamètre égal à 9,5 mm. Dans une seconde étape, le tréfileur procède à un tréfilage mono fil. Cette étape permet de réduire la section d'un fil en métal par traction mécanique. On obtient alors, en fonction de la filière utilisée, soit des barres cylindriques de diamètre égal à 1,34 mm, soit des fils fins de diamètre 0,5 mm.

L'étape suivante est un tréfilage des barres de diamètre 1,34 mm permettant d'obtenir des fils fins de diamètre compris entre 0,2 mm et 0,3 mm. Les fils fins subissent ensuite une étape de recuit en ligne, durant 4 heures à 270°C, qui conduit à une modification de la microstructure. Ces températures atteintes en fin de recuit peuvent varier selon le tréfileur.

Les brins obtenus sont alors assemblés ensemble par toronnage ou tordonnage. Ceci dépend de la géométrie de l'âme souhaitée. Le matériau est ici sollicité en flexion et en torsion. L'isolant est ensuite posé par extrusion. Le câble est alors préchauffé ou non en fonction du type d'isolant afin de garantir une bonne adhérence de l'isolant sur l'âme. Aucune information concernant la vitesse d'extrusion et les températures atteintes au cours de cette étape n'a pu être obtenue dans le cadre de ces travaux.

La fabrication du câble est suivie d'une étape de conditionnement et de stockage. Les produits sont stockés sous forme de bobines, appelée conipack, dont les extrémités peuvent être protégées par un bouchon polymère étanche.

Actuellement, les câbles électriques automobiles sont fabriqués en cuivre ETP (cuivre faiblement allié contenant 99,90% de cuivre). Au regard des contraintes environnementales, telles que les émissions de gaz, les constructeurs du secteur automobile cherchent à développer des alternatives aux conducteurs en cuivre pour réduire le poids des câblages. C'est dans ce contexte que la société LEONI a lancé un programme de développement technologique visant à remplacer les câbles en cuivre par des câbles en aluminium ou l'un de ses alliages.

1. Corrosion des assemblages électriques utilisés dans le secteur automobile

b. Fabrication d'un assemblage électrique

Un assemblage électrique correspond à l'association « câble – pièce de connectique » (Figure I - 2).



Figure I - 2. Photographie d'un assemblage électrique.

Actuellement, dans le secteur automobile, les pièces de connectique sont en cuivre. Comme dit précédemment, les câbles étaient jusqu'alors en cuivre mais aujourd'hui de nombreux industriels comme la société LEONI cherchent à remplacer les câbles en cuivre par des câbles en alliages d'aluminium. L'une des contraintes économiques de ces industriels est de transférer les techniques d'assemblage développées jusqu'alors pour les assemblages cuivre – cuivre aux assemblages cuivre – alliages d'aluminium.

Dans l'industrie automobile, l'assemblage des câbles électriques s'effectue actuellement selon deux procédés industriels, le sertissage et le soudage par ultrasons. La société LEONI souhaite également investir dans de nouveaux procédés qui présenteraient des avantages en termes de conservation des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux assemblés.

Le soudage par ultrasons est un procédé dont le principe consiste à transformer des oscillations électriques en oscillations mécaniques afin d'échauffer et de fusionner deux pièces dans leur plan joint (Krüger, 1994). Les faces à assembler sont mises en contact par pression et subissent des vibrations ultrasonores, de fréquences comprises entre 15 et 60 Hz, permettant un mouvement d'une face par rapport à l'autre (Figure I - 3). Les vibrations mécaniques produites pendant le soudage par ultrasons de l'aluminium ont le grand avantage de casser la couche d'oxyde présente à la surface du métal et d'évacuer les dépôts superficiels vers l'extérieur de la saignée ce qui élimine la nécessité d'un nettoyage mécanique et chimique de la pièce avant soudage. De plus, la friction entre les deux surfaces chauffe les pièces et des mécanismes comme la diffusion et la recristallisation peuvent avoir lieu. La durée de l'assemblage, de l'ordre de 0,5 à 2 secondes, est très courte, et permet l'automatisation de ce procédé. L'étanchéité est assurée par la pose d'un manchon thermo-rétractable. Cependant, cette étanchéité n'est pas garantie à 100%, ce qui peut engendrer l'endommagement en corrosion de quelques assemblages en présence d'un liquide agressif.

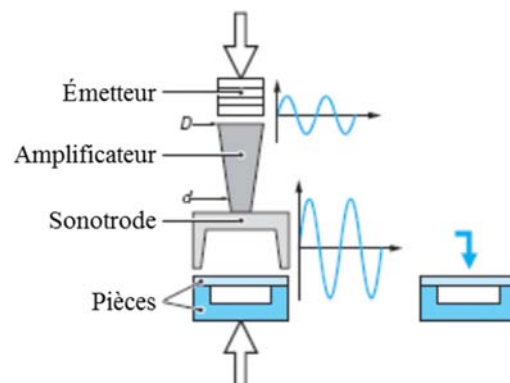


Figure I - 3. Schéma du principe de soudage par ultrasons

Le sertissage est un procédé d'assemblage mécanique basé sur la déformation plastique d'au moins un des composants. C'est une technique automatisée permettant l'association de nombreux composants de formes diverses. Dans l'industrie du câblage automobile, l'objectif est

d'assurer au cours du temps le contact électrique entre le câble et le composant de la connectique. Lors d'un sertissage, ce sont les ailettes des éléments de la connectique qui sont déformées (Figure I - 4). Alors que les épissures (soudures par ultrasons) de câbles en aluminium respectent les normes des cahiers des charges, le sertissage mécanique est difficilement envisageable pour l'assemblage d'un câble en aluminium avec un élément de connectique en cuivre. En effet, avec ce procédé, une perte du contact électrique entre l'aluminium et le cuivre est observée lors d'essais de chocs thermiques, du fait de la relaxation et de l'oxydation de l'aluminium. Des contacts spécifiques permettant de briser l'ensemble des oxydes inter-brins sont actuellement en cours de développement pour réduire ces risques évoqués. De plus, la présence de porosité entre les deux pièces ainsi assemblées peut également accélérer la corrosion de l'assemblage en milieu agressif.

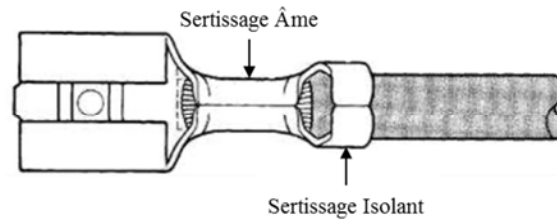


Figure I - 4. Schéma d'un sertissage de câble

Du fait des problématiques de relaxation et d'oxydation durant le sertissage mécanique, une nouvelle technique basée sur l'utilisation d'impulsions magnétiques s'est développée ces dernières années, appelée sertissage par impulsion magnétique (Magnetic Pulse Crimping – MPC). Il s'agit d'un procédé d'assemblage basé sur le stockage d'énergie électrique libérée et accélérée dans une bobine de cuivre permettant la création d'un champ magnétique. La force exercée par ce champ magnétique élevé génère un impact à grande vitesse entre les deux pièces à assembler et un passage à l'état viscoplastique (déformation irréversible dépendant du temps) qui permet ainsi d'assembler les deux matériaux (Figure I - 5). Ce nouveau procédé présente de nombreux avantages, notamment sa rapidité – la durée des impulsions est comprise entre 5 et 100 μ s – ainsi que les valeurs élevées de forces appliquées qui permettent une forte diminution de la porosité au niveau de l'assemblage. Ce procédé comporte toutefois quelques limitations liées à la distance entre la bobine et l'échantillon et à la longueur de sertissage qui sont respectivement inférieures à 3 et 20 mm.

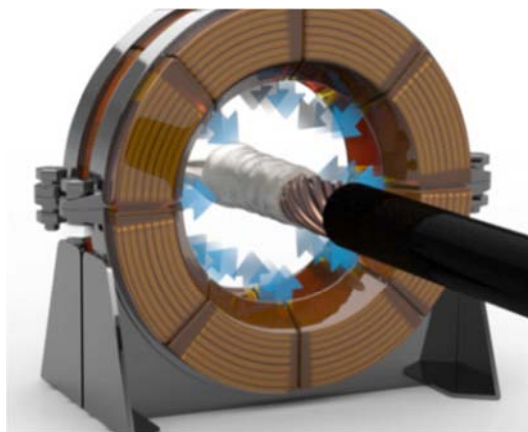


Figure I - 5. Sertissage par impulsion magnétique d'un câble et d'une cosse

1.2 Corrosion des assemblages électriques

Le but de ce paragraphe est de présenter de façon générale les problématiques liées au comportement en corrosion d'un assemblage électrique, et plus particulièrement ici à la corrosion d'un câble métallique, la partie couplage galvanique entre le câble et la pièce de connectique étant traitée plus loin.

a. Positionnement du problème

La durée de vie des composants véhicules est une problématique que les constructeurs doivent prendre en compte dès l'étape de conception de ces composants. Pour ce qui concerne les câbles, et plus largement les faisceaux électriques, l'un des modes d'endommagement à considérer est la corrosion. Effectivement, les contraintes économiques du secteur de l'automobile font qu'il n'est pas possible d'assurer une étanchéité de l'ensemble des câbles au contraire du secteur aéronautique. Les principales difficultés concernent les connections sachant que c'est à ce niveau-là que les fils sont mis à nu pour être soudés aux éléments de connectique. Cette problématique est bien maîtrisée pour les câbles en cuivre actuellement utilisés. En effet, comme dit précédemment, aujourd'hui, les éléments de connectique utilisés sont en cuivre. Ainsi, vu que les nuances utilisées pour les câbles et ces éléments de connectique sont relativement voisines, la question de couplage galvanique ne se pose pas et, dans les milieux considérés, la tenue à la corrosion du cuivre est relativement bonne. Aucune protection supplémentaire n'est donc requise. Le remplacement des câbles en cuivre par des câbles en aluminium génèrera un assemblage multi-matériaux puisque LEONI, comme d'autres industriels, ne souhaite pas introduire de modifications pour ce qui concerne ses éléments de connectique. Dans ce cas-là, les couplages galvaniques cuivre – aluminium peuvent conduire à un endommagement prématuré des connections et par conséquent des faisceaux ; cet endommagement dépendra bien entendu du milieu auquel seront exposés les faisceaux et donc les câbles.

Au sein d'un véhicule, les faisceaux électriques, et donc toujours les câbles, sont exposés à des agents agressifs tels que le sel de déneigement ou les fluides répertoriés dans les cahiers des charges automobiles, qui peuvent engendrer des problèmes de corrosion.

Le Tableau I - 1 résume l'ensemble des fluides auxquels les faisceaux peuvent être exposés.

Fluides
Liquide batterie (solution aqueuse d'acide sulfurique 35°baumé)
Liquide de frein
Liquide de refroidissement
Liquide lave vitre
Huile moteur
Huile de direction assistée

Tableau I - 1. Liste des fluides rencontrés dans un véhicule

Pour les faisceaux, les spécifications aujourd'hui considérées dans l'industrie automobile sont adaptées aux câbles en cuivre assemblés avec des éléments de connectique à base de matériaux cuivreux. L'utilisation de câbles en aluminium raccordés à des produits cuivreux remet en cause certains essais usuels et plus particulièrement les essais destinés à évaluer le comportement en corrosion des faisceaux. Effectivement, au cours d'essais de brouillard salin d'une durée de 100 à 500 heures suivant les cahiers des charges du secteur de l'automobile en vigueur, LEONI a constaté la destruction totale de liaisons soudées aluminium – cuivre contrairement aux assemblages cuivre – cuivre. Or, des essais dits « de roulage » en conditions réelles, sur véhicule, ont révélé une bonne tenue à la corrosion des assemblages aluminium – cuivre. Ces résultats demandent donc à être étayés par une meilleure compréhension des phénomènes de corrosion des assemblages multi-matériaux, et plus particulièrement d'un assemblage « câble électrique en alliage d'aluminium – connectique en cuivre ».

b. Etude de la corrosion d'un assemblage

Certains auteurs ont mis en évidence la problématique de corrosion galvanique d'une connexion électrique « câble Al – pièce de connectique Cu » (Y. Yamano, 2011). La Figure I - 6a illustre le mécanisme de corrosion galvanique d'un assemblage Al-Cu, basé sur la formation d'une pile où le cuivre joue le rôle de cathode et l'aluminium le rôle d'anode, engendrant une importante dissolution de l'aluminium (Figure I - 6b). Bien entendu, ces phénomènes de couplage galvanique dépendent de très nombreux paramètres comme la géométrie même de l'assemblage. Par ailleurs, dans ce travail en particulier, le couple à considérer est complexe : un câble en alliage d'aluminium et une pièce de connectique en cuivre. Cette dernière est généralement massive ; en revanche, un câble est, comme expliqué précédemment, constitué de différents brins entre lesquels une solution agressive peut être piégée. Aussi, avant d'étudier la problématique du couplage galvanique entre l'aluminium et le cuivre, qui sera donc étudiée en troisième partie de ce chapitre, nous allons nous intéresser dans ce paragraphe au comportement en corrosion des câbles métalliques.

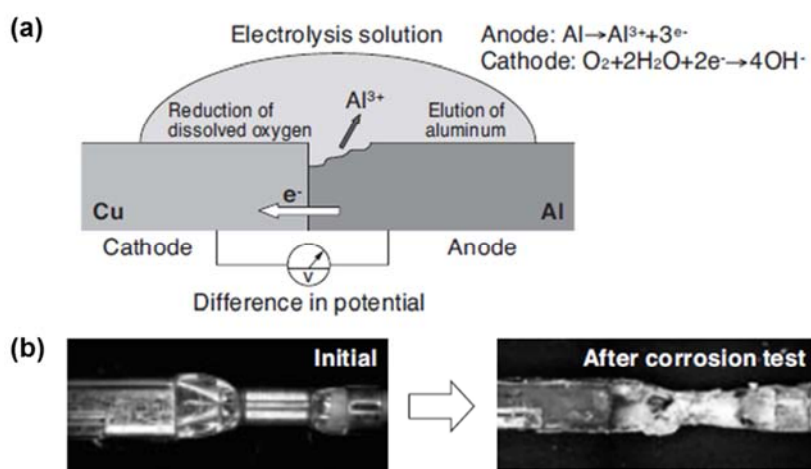


Figure I - 6. (a) Schéma du mécanisme de corrosion d'un assemblage Al-Cu. (b) Observation de l'endommagement en corrosion d'un assemblage câble Al-connectique Cu après exposition à une solution d'eau de mer à 5% dans des conditions de températures et d'humidité spécifiques (Y. Yamano, 2011).

Dans la littérature, peu de travaux ont été réalisés sur la caractérisation du comportement en corrosion d'un câble métallique. Les études menées pour mieux comprendre les phénomènes de corrosion induits par la pénétration d'eau et de sels à l'intérieur d'un câble sont basées, le plus souvent, sur des résultats de tests mécaniques et sur des observations de l'endommagement général du câble. Cette démarche ne fournit aucune information sur les mécanismes et les vitesses des réactions impliquées dans le processus de corrosion.

Effectivement, on trouve dans la littérature plusieurs travaux axés sur les propriétés mécaniques des câbles et l'évolution de l'endommagement en corrosion de ces derniers. Les études concernent le plus souvent des câbles utilisés dans les structures de ponts suspendus. D'autres études cependant ont été réalisées afin d'élaborer une méthode de fabrication de fils en aluminium pour des faisceaux électriques automobiles ayant une bonne résistance à la corrosion ((Y. Yamano, 2011), (A. Laurino, 2013)) tout en présentant une forte ductilité et de bonnes caractéristiques en fatigue afin de correspondre aux cahiers des charges industriels des faisceaux électriques ((K. Yoshida, 2014), (Koch, 2007)).

Pour ce qui concerne l'endommagement en corrosion des câbles électriques, il a été constaté que, pendant l'extrusion de la gaine isolante autour de l'âme du câble, la gaine ne pénètre pas dans les cavités entre les fils constitutifs du câble, ce qui constitue par endroit un lieu propice à la concentration d'eau et de solution agressive. Jun Xu *et al.* ont pu prédire la distribution de la corrosion à l'intérieur d'un câble (Jun Xu, 2013). Les auteurs ont montré que la perte de diamètre, due à une dissolution du métal au cours des processus de corrosion, évoluait en fonction du niveau de couche où se trouve le fil. Comme le montre la Figure I - 7, plus le fil est proche du centre du câble, plus l'endommagement en corrosion est faible.

1. Corrosion des assemblages électriques utilisés dans le secteur automobile

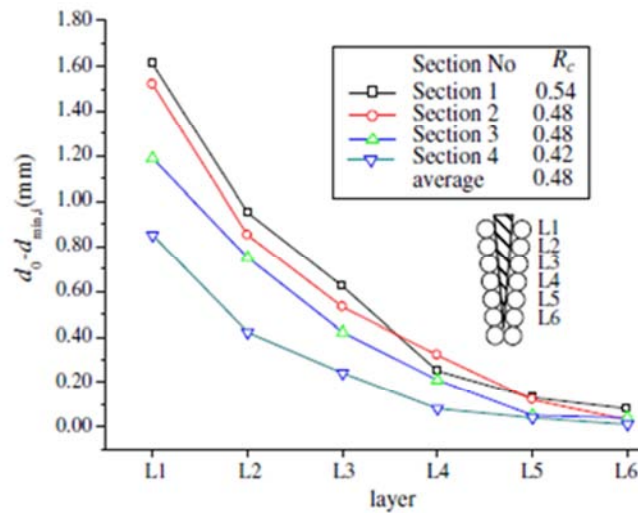


Figure I - 7. Corrosion d'un fil dans un câble en fonction de sa position à l'intérieur du câble.

Les auteurs expliquent cette diminution de la corrosion en fonction de l'éloignement par rapport à la gaine isolante du câble en partie par la promiscuité des fils les uns avec les autres qui limite l'infiltration de l'eau de pluie au centre du câble. Ce phénomène a été vérifié par injection d'une encre colorée dans une fissure créée volontairement sur la gaine : l'inspection visuelle du câble dénudé, suivant une direction radiale, révèle une concentration de l'encre sur les fils près de la fissure, puis l'absence d'encre au-delà de la deuxième couche de fils (Figure I - 8).

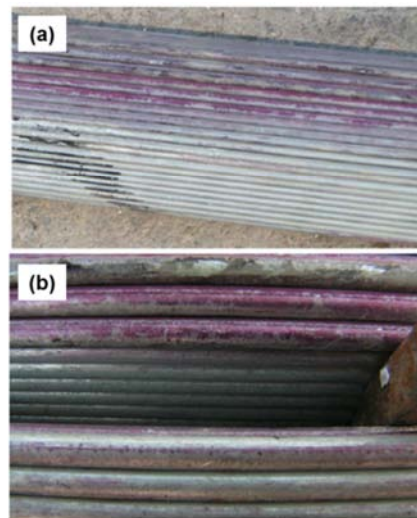


Figure I - 8. Test de propagation de la corrosion dans un câble. (a) Encre rouge à la surface du câble. (b) Infiltration de l'encre rouge à l'intérieur du câble.

Lors de l'infiltration d'eau et de sels dans les cavités, le confinement de la solution agressive crée limite les échanges (diffusion et convection) avec l'extérieur de la zone, et induit des modifications de composition du milieu et de pH, facteurs majeurs entrant en jeu lors des processus de corrosion d'un métal. En bref, le comportement en corrosion d'un câble électrique est fortement lié à la pénétration d'un fluide entre les différents brins constitutifs du câble et à l'évolution de ce milieu au cours du temps. Ceci explique que le comportement en corrosion d'un câble est très différent de celui d'un brin constitutif de ce même câble.

Des auteurs ont ainsi étudié la pénétration d'une solution corrosive à l'intérieur d'un câble et son effet sur l'endommagement en corrosion de ce dernier (Y. Ishikawa, 1986). Pour simuler ce phénomène, ces chercheurs ont plongé une extrémité d'un câble gainé dans une solution de NaCl. L'électrolyte remonte par capillarité dans les cavités du câble. Un gradient de concentration en oxygène s'établit rapidement tout le long du câble depuis la partie dénudée et exposée à la solution de NaCl : une pile électrochimique à aération différentielle apparaît alors. Diverses réactions électrochimiques se produisent dans l'électrolyte piégé entre les brins du câble, dans les cavités, comme la réduction de l'oxygène mais également l'oxydation du métal suivie par une hydrolyse des cations générés. Toutes ces réactions ont pour effet de modifier considérablement le pH de la solution contenue dans les cavités du câble. Ces auteurs ont également montré que, comme attendu, les réactions de corrosion du câble vont être modifiées suivant la valeur du pH de la solution.

D'autres études portant sur la résistance à la corrosion de câbles métalliques par comparaison au comportement en corrosion d'un fil isolé ont permis de confirmer que la corrosion d'un câble était contrôlée par l'évolution physico-chimique de l'électrolyte piégé entre ses brins et par là même ont mis en exergue l'influence de la structure géométrique d'un câble sur son comportement en corrosion (S. Chanel, 2001). Les différences de comportement électrochimique entre le fil et le câble ont été confirmées par des mesures de densités de courant de corrosion, et ont été attribuées, comme dit précédemment, à l'assemblage des fils en câble. Des mesures d'impédance électrochimique ont été également réalisées : les valeurs de résistance de polarisation extraites des diagrammes d'impédance ont permis de quantifier la résistance à la corrosion des câbles par rapport à celle des fils isolés.

Ainsi, l'assemblage même des fils entre eux, pour constituer un câble, est vraisemblablement à l'origine de la faible résistance à la corrosion d'un câble par rapport à un fil. S'ajoute à cette problématique toute la difficulté de comprendre le comportement en corrosion d'un fil tréfilé qui va dépendre des différentes étapes du procédé de mise en forme (A.Laurino, 2012).

1.3 Conclusion

Pour assurer la durée de vie des faisceaux électriques, et par exemple, identifier s'il est nécessaire de mettre en œuvre des moyens de protection contre la corrosion, en particulier au niveau des connexions, il est nécessaire de générer une bonne connaissance des phénomènes de corrosion mis en jeu au niveau des assemblages.

Or ces processus sont rendus complexes par l'hétérogénéité des matériaux utilisés pour ces assemblages et les processus de couplage galvanique résultants. De plus, la géométrie des assemblages impose d'appréhender le problème à une échelle locale ; la géométrie des câbles eux-mêmes est à l'origine d'hétérogénéité du milieu avec une problématique de confinement de l'électrolyte dans les cavités du câble électrique. Par ailleurs, un câble est constitué de fils fins obtenus par tréfilage et l'impact du procédé de tréfilage sur le comportement en corrosion de l'alliage est un point primordial à aborder compte tenu du couplage microstructure/corrosion observé sur les alliages d'aluminium en particulier.

1. Corrosion des assemblages électriques utilisés dans le secteur automobile

2 PROCÉDES DE MISE EN FORME ET MICROSTRUCTURE DES ALLIAGES D'ALUMINIUM DE LA SÉRIE 1XXX

Au cours de précédents travaux de recherche (A. Laurino, 2013) LEONI avait identifié l'alliage d'aluminium 1370 comme une solution prometteuse de substitution du cuivre dans les faisceaux électriques sur la base d'une analyse fonctionnelle bien argumentée. Dans ce contexte, il semble important de rappeler brièvement les propriétés générales des aluminiums non alliés, puis de décrire les différentes évolutions microstructurales de l'alliage au cours de son procédé de mise en forme permettant l'obtention de fils fins.

2.1 Aluminiums industriels non alliés

a. Présentation générale de l'aluminium et de ses alliages

L'aluminium est l'un des métaux non ferreux les plus utilisés au monde, notamment pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. En couvrant près de 8% de la masse des matériaux de la surface solide de notre planète, il est l'un des trois métaux les plus abondants de l'écorce terrestre. Étant trop réactif pour exister à l'état natif dans le milieu naturel, il est extrait sous la forme d'oxyde hydraté, l'alumine, à partir de son minerai principal : la bauxite.

Sa légèreté le rend très apprécié dans le secteur des transports. En effet, avec une masse volumique de $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$, il est trois fois plus léger que le cuivre. Il a également une conductivité thermique 66% plus élevée que celle du cuivre ($237 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 25°C), et une bonne conductivité électrique (de 65% IACS à 20°C – la conductivité électrique du cuivre est par définition égale à 100% International Copper Annealed Standard IACS). Par ailleurs, sa mise en œuvre est relativement facile et différents traitements de surface visant à améliorer ses propriétés surfaciques peuvent être appliqués. Enfin, grâce à la présence d'un film passif d'oxyhydroxyde d'aluminium protecteur et stable en milieu neutre, il présente une bonne tenue à la corrosion. Sa résistance à la corrosion et sa remarquable légèreté en ont fait un matériau très utilisé industriellement ((Reboul, 2005), (Vargel, 2005)).

Ainsi, la production mondiale d'aluminium métallique s'est élevée à 41,1 millions de tonnes en 2010, couvrant ainsi les différents secteurs du transport, du bâtiment, de l'emballage et de l'industrie électrique et aéronautique.

En dépit de ses qualités remarquables et remarquées précédemment, l'aluminium pur ne peut pas être employé pour certaines applications nécessitant des propriétés mécaniques élevées. L'ajout d'éléments d'alliage, même en très faible quantité, permet d'obtenir des alliages aux propriétés variées et optimisées. Ceux-ci se divisent en huit familles dont la désignation à quatre chiffres dépend des éléments d'alliage principaux (Tableau I - 2).

Familles d'alliages	Éléments principaux d'alliages
1xxx	Aluminium non allié, différents niveaux d'impuretés
2xxx	Al-Cu et Al-Cu-Mg
3xxx	Al-Mn
4xxx	Al-Si
5xxx	Al-Mg
6xxx	Al-Mg-Si
7xxx	Al-Zn-Mg et Al-Zn-Mg-Cu
8xxx	Autres éléments

Tableau I - 2. Les familles d'alliages d'aluminium (Reboul, 2005)

Ces familles se répartissent également en deux catégories d'alliages : les alliages à durcissement structural (2xxx, 6xxx et 7xxx) et les alliages à durcissement par écrouissage (1xxx, 3xxx et 5xxx). L'alliage retenu dans ce travail de thèse provient de la série 1xxx. Le paragraphe

suivant décrit les propriétés générales de cette catégorie d'alliage, en détaillant notamment le rôle d'un durcissement par écrouissage.

Par définition, l'écrouissage correspond à l'augmentation de la résistance mécanique produite par une déformation plastique effectuée en-dessous de la température de recristallisation. Généralement, le rapport entre les sections initiales et finales de la pièce déformée permet de caractériser la manière dont un corps a été écroui au cours du procédé d'usinage. Les procédés à froid, tels que le laminage, le pliage ou le filage, augmentent la dureté et les propriétés mécaniques des produits, mais ces opérations diminuent leur ductilité et leur capacité à la déformation. Plus la déformation est importante, plus les propriétés mécaniques sont modifiées, quelle que soit la composition de l'alliage. Même si tous les métaux et alliages bénéficient d'une augmentation des propriétés mécaniques après écrouissage, l'appellation « alliages à durcissement par écrouissage » est réservée aux alliages provenant des familles qui ne réagissent pas au durcissement structural, soit les familles 1xxx, 3xxx et 5xxx. Les états métallurgiques des alliages à durcissement par écrouissage sont identifiés par une nomenclature débutant par la lettre H, suivie de chiffre pour subdiviser les états. Le premier chiffre indique la combinaison spécifique d'opération (Tableau I - 3).

H1x	Ecrouissage seul Sans traitements de recuit Alliage de la série 1xxx : bonne malléabilité même avec un écrouissage maximal
H2x	Ecrouissage et recuit partiel Durcissement par écrouissage, puis résistance mécanique ramenée au niveau souhaité grâce à un recuit partiel
H3x	Ecrouissage et stabilisation par un traitement thermique Stabilisation des propriétés mécaniques par traitement thermique de basse température
H4x	Ecroui et peint ou laqué Pour les produits subissant un traitement thermique lors de la cuisson des peintures ou des laques

Tableau I - 3. Nomenclature des états métallurgiques des alliages à durcissement par écrouissage-partie I
(Norme EN515, 1993)

Le deuxième chiffre indique la nuance du produit, autrement dit le degré d'écrouissage subi par le produit. Ce chiffre est compris entre 1 et 9. Plus il est élevé, plus l'écrouissage est important, et donc plus le produit est dur par rapport à l'état complètement recuit. Les états Hx3, Hx5 et Hx7 désignent des états intermédiaires à ceux présentés dans le Tableau I - 4.

O	Recuit
Hx1	Nuance écrouie la moins dure
Hx2	Nuance ¼ dure : écrouissage de l'ordre de 12%
Hx4	Nuance ½ dure : écrouissage de l'ordre de 25%
Hx6	Nuance ¾ dure : écrouissage de l'ordre de 50%
Hx8	Nuance dure d'un alliage : écrouissage de l'ordre de 75%
Hx9	Nuance extra-dure (propriétés de l'état Hx8 dépassées)

Tableau I - 4. Nomenclature des états métallurgiques des alliages à durcissement par écrouissage – partie 2
(Norme EN515, 1993)

Les procédés de mise en forme, de par leur directionnalité, engendrent très souvent une évolution anisotrope de la microstructure qui se traduit par la formation d'une texture.

L'écrouissage conduit à la mise en place de structures de déformation avec un enchevêtrement tridimensionnel de dislocations dont la densité peut être réduite à la suite de deux processus : la restauration et la recristallisation. La restauration permet le réarrangement et l'annihilation des défauts, engendrant ainsi un adoucissement du matériau. La recristallisation correspond à l'élimination des défauts par la germination et la croissance de nouveaux grains. Bien maîtrisé, ce procédé peut permettre un contrôle de la taille des grains.

Malgré leur résistance mécanique relativement faible, ces alliages d'aluminium sont appréciés pour leur aptitude à la déformation plastique, leur bon comportement en corrosion, et leur bonne aptitude au soudage, au brasage et à l'anodisation (Develay, 1992).

Les propriétés des alliages à durcissement par écrouissage, tels que les alliages d'aluminium de la série 1xxx, dépendent donc du taux d'écrouissage et de l'adoucissement engendré par les traitements de recuit. Même si les alliages de la série 1xxx, tel que le AA1370, sont faiblement alliés, leurs propriétés dépendent également de leurs teneurs en impuretés ((A.Laurino, 2012), (A. Laurino, 2013)).

b. Caractéristiques de l'alliage AA1370

Les propriétés mécaniques et électriques de l'alliage AA1370, nuance à durcissement par écrouissage, dépendent de son procédé de mise en forme et du taux d'écrouissage imposé. Le Tableau I - 5 confirme le rôle de l'écrouissage sur les propriétés mécaniques vu précédemment : la résistance maximale à la traction de l'alliage augmente avec le taux d'écrouissage, tandis que la ductilité diminue. Notons que l'effet des traitements mécaniques sur les propriétés électriques est très faible.

Etat métallurgique	R _m (MPa)	A ₁₀₀ (%)	Résistivité (μΩ.cm)
Recuit O	60-80	40	2,725
H11	80-95	25	2,785
H12	95-110	20	2,801
H13	105-120	16	2,801
H14	115-130	14	2,801

Tableau I - 5. Propriétés mécaniques et électriques de l'aluminium dans différents états métallurgiques (Norme EN1715)

Pour certaines applications industrielles, des traitements de recuit finaux sont réalisés afin d'obtenir des propriétés spécifiques. La Figure I - 9 montre l'influence de la température de recuit pour un traitement de 4h sur la résistance mécanique et la résistivité électrique d'un fil en alliage d'aluminium 1370 tréfilé jusqu'à un diamètre de 3 mm. Les traitements de recuit sur ce type d'alliage engendrent une augmentation de l'allongement à la rupture. Ainsi, un gain en allongement ainsi qu'un adoucissement, c'est-à-dire une baisse de la résistance mécanique du matériau, sont observés pour une température proche de 230°C. A partir de 300°C, on constate une faible perte en conductivité électrique, qui est due à un effet de sur-vieillessement du matériau.

2. Procédé de mise en forme et microstructure des alliages de la série 1xxx

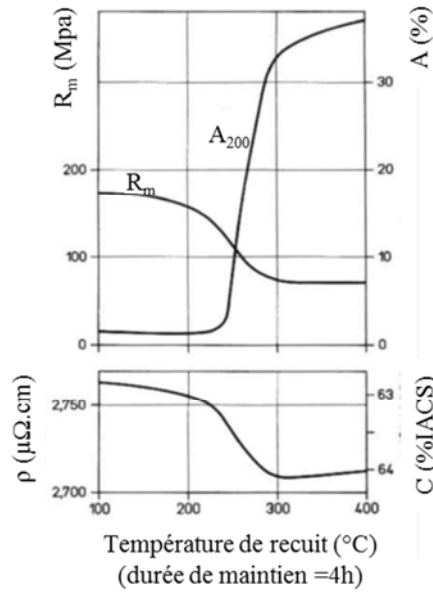


Figure I - 9. Variation des caractéristiques mécaniques et électriques en fonction de la température des traitements thermiques pour un alliage 1370 (Develay, 1992)

D'après plusieurs auteurs (C.M. Allen, 1998), la présence en élément principal du fer dans cet alliage conduit à la formation de composés intermétalliques riches en fer du fait de la très faible solubilité de cet élément dans la matrice d'aluminium (inférieure à 0,05%). La composition de ces intermétalliques dépend fortement de la teneur en fer dans l'alliage (Figure I - 10).

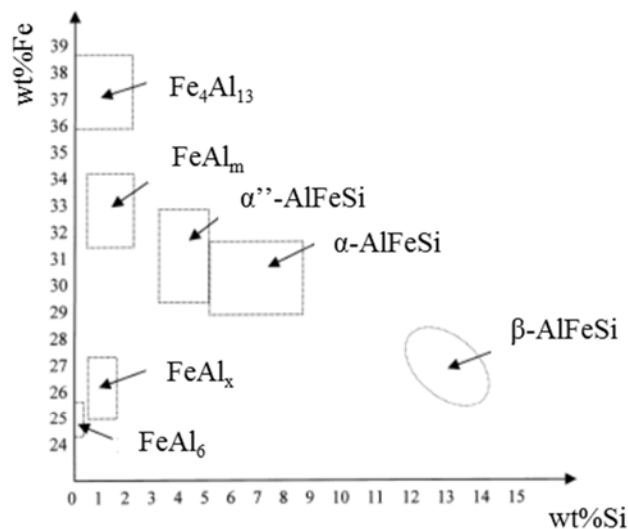


Figure I - 10. Composition chimique des composés binaires et ternaires (B. Sundman, 2009)

Cette faible solubilité du fer dans l'aluminium (Figure I - 11) conduit à l'obtention d'une matrice adjacente aux intermétalliques très pure. Bien que de nombreuses phases riches en fer puissent se former en équilibre avec la matrice d'aluminium, Allen *et al.* (C.M. Allen, 1998) affirment que la majorité du fer ajouté précipite sous forme de phases Al_3Fe cristallisant sous une structure monoclinique. La composition massique en fer de cette phase est 40,7% ; elle a pour paramètres $a = 15,49 \text{ \AA}$, $b = 8,08 \text{ \AA}$, $c = 12,48 \text{ \AA}$ et $\beta = 107^\circ 43'$ (A.Laurino, 2012).

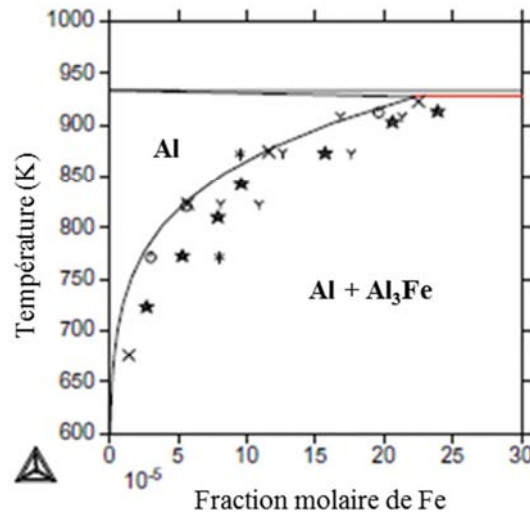


Figure I - 11. Solubilité du fer dans l'aluminium (B. Sundman, 2009)

Les traitements thermomécaniques peuvent modifier la taille et la distribution de ces particules intermétalliques. Ainsi, le procédé de mise en forme de fils fins, qui seront utilisés pour fabriquer les câbles électriques, peut avoir un effet non négligeable sur ces intermétalliques, et plus généralement sur la microstructure du matériau (taille de grain, texture...), et donc sur son comportement en corrosion. Il paraît donc intéressant d'étudier l'influence, sur le comportement en corrosion de l'alliage AA1370, des étapes successives de tréfilage et de recuit qui caractérisent le procédé de mise en forme. Cette problématique est abordée plus en détail ci-dessous.

2.2 Influence du procédé de mise en forme sur les caractéristiques des alliages d'aluminium 1xxx

a. Description du procédé de mise en forme de fils fins en alliage AA1370

La réduction de la matière en fils fins par le procédé de tréfilage constitue, à ce jour, un enjeu technique majeur pour l'utilisation des alliages d'aluminium dans les câbles électriques automobiles. Le tréfilage se fait par application d'une traction mécanique continue. Il s'agit d'un procédé de mise en forme à froid, basé sur la déformation plastique des métaux, et qui permet d'obtenir des fils de diamètre de quelques dixièmes de millimètre en utilisant des filières de tailles différentes. Afin d'éviter une cassure au cours de la fabrication des fils fins, un des enjeux du tréfilage est le contrôle de la tenue mécanique des brins. La vitesse de défillement, la force de traction ou le taux d'allongement, sont autant de paramètres à définir au préalable afin d'éviter ce problème.

Pour l'alliage AA1370, selon le diamètre final souhaité, la gamme de fabrication est différente. De manière générale, pour les applications dans le secteur automobile, les diamètres requis sont 0,52, 0,3 et 0,2 mm. Les fils de diamètre 0,52 mm sont obtenus en une seule étape sans procéder à un traitement de recuit intermédiaire. En revanche, pour obtenir les gammes de fils de diamètres 0,3 et 0,2 mm, un traitement de recuit de 4 heures à 340°C, réalisé sur des fils de diamètre intermédiaire 1,34 mm, est nécessaire. Dans tous les cas, avant toronnage, un recuit final de 4h à 270°C est appliqué aux fils fins. La Figure I - 12 résume ces différentes étapes de mise en forme des fils fins en alliage d'aluminium 1370.

2. Procédé de mise en forme et microstructure des alliages de la série 1xxx

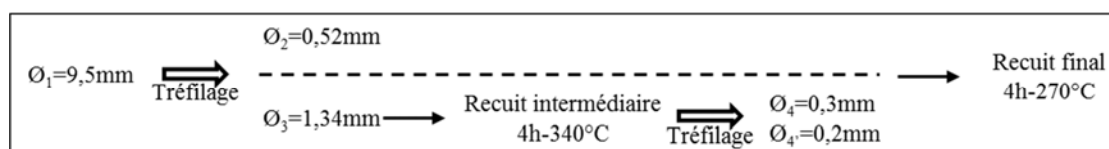


Figure I - 12. Mise en forme des fils fins en alliage d'aluminium AA1370

Le Tableau I - 6 présente l'évolution des propriétés mécaniques des fils fins en fonction de leur diamètre et de leur état métallurgique.

Diamètre (mm)	Etat thermique	R _m (MPa)	A ₁₀₀ (%)
9,5	H12	98	19
1,34	H18	209-219	2-3
1,34	O	93-94	38-40
0,52	H18	204-218	1-1,5
0,3	H18	156-165	1-1,5
0,2	H18	189-197	1-1,5

Tableau I - 6. Influence de l'écrouissage et du recuit sur les propriétés mécaniques de l'alliage AA1370 (Tréfil'Alu)

Plusieurs travaux montrent que le comportement en corrosion des alliages d'aluminium dépend fortement de la nature des joints de grains, de la densité de dislocation dans les grains, de la distribution des particules intermétalliques grossières, et que tous ces paramètres sont étroitement liés au mode de déformation du matériau (M. Cabibbo, 2005), (M. Murayama, 2001), (J.G. Brunner, 2012), (B. Adamczyk-Cieslak, 2011)). Sachant que le tréfilage est un procédé basé sur la déformation plastique des métaux induisant un échauffement adiabatique, le procédé de mise en forme de fils fins peut être assimilé à une déformation plastique sévère. Le but du paragraphe qui suit est de comprendre l'impact d'une déformation plastique sévère sur les caractéristiques d'alliages d'aluminium de la série 1xxx, plus précisément sur leur microstructure.

b. Evolution de la microstructure de déformation

La déformation plastique à froid conduit à l'écrouissage du matériau, donc à son durcissement. Cet écrouissage dépend de la composition chimique du matériau, du taux de déformation appliqué et des conditions de déformation (température, vitesse et mode de déformation). En effet, la déformation à froid entraîne une importante augmentation de la densité de dislocations (énergie élastique stockée) dans le matériau. Il s'ensuit une hétérogénéité de la microstructure et de la texture cristallographique à l'intérieur des grains.

Lorsqu'un matériau polycristallin est soumis à l'action d'une contrainte mécanique extérieure, une déformation plastique se produit. Celle-ci est générée principalement par un mécanisme de glissement des dislocations sur des plans cristallins précis et/ou par un maillage mécanique. Le déclenchement d'un mécanisme ou de l'autre dépend de l'énergie de faute d'empilement du matériau (γ_{SFE}). Dans les matériaux de structure c.f.c., la déformation plastique à froid s'effectue essentiellement par glissement des dislocations parfaites sur les plans denses {111} (nombre d'atomes par unité de surface élevé). Ce mécanisme est majoritaire dans les matériaux à forte et moyenne énergie de faute d'empilement (aluminium $\gamma_{SFE} \approx 170 \text{ mJ.m}^{-2}$) (Fontaine, 1966).

Au cours du premier stade de déformation, les grains se subdivisent, changent de forme et s'allongent selon la direction de sollicitation. Une sous-structure de dislocations apparaît à l'intérieur des grains, dépendant de leur orientation cristallographique (D.A. Hugues, 1991). La subdivision des grains donne lieu à une configuration cellulaire constituée de « parois » à forte densité de dislocations entourant des volumes à faible densité de dislocations (B. Bay, 1992). Quand le taux de déformation augmente, les parois des cellules s'affinent pour former des sous-joints (Figure I - 13). Cette transformation est accompagnée par une diminution de la taille des cellules (M. Hatherly, 1979) (Hansen, 1992) ainsi que par une augmentation progressive de leur

désorientation (1° à environ 5°). Les joints de blocs des cellules sont identifiés comme étant des murs denses de dislocations (Dense Dislocations Walls DDW).

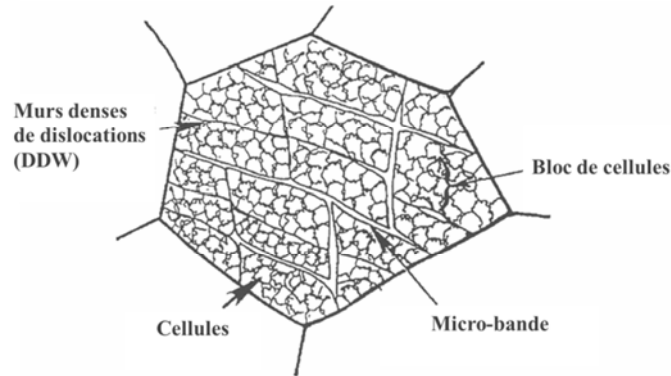


Figure I - 13. Blocs de cellules et murs denses de dislocations (B. Bay, 1992).

La microstructure de déformation des aluminiums purs laminés à froid a fait l'objet de plusieurs études ((Q. Liu, 1998), (P.B. Prangnell, 2004), (O.V. Mishin, 2013), (T. Knych, 2013)). Les auteurs ont observé une microstructure de déformation divisée par des interfaces – joints de grains et sous-joints de grains – dont les caractéristiques dépendent de l'orientation du grain déformé. La Figure I - 14 est un exemple de ce type de microstructure révélant clairement des blocs de cellule et des joints de blocs. D'après le schéma Figure I - 14b, il apparaît clairement que les joints entre les blocs de cellules sont plus longs et plus rectilignes que les joints de cellules ordinaires.

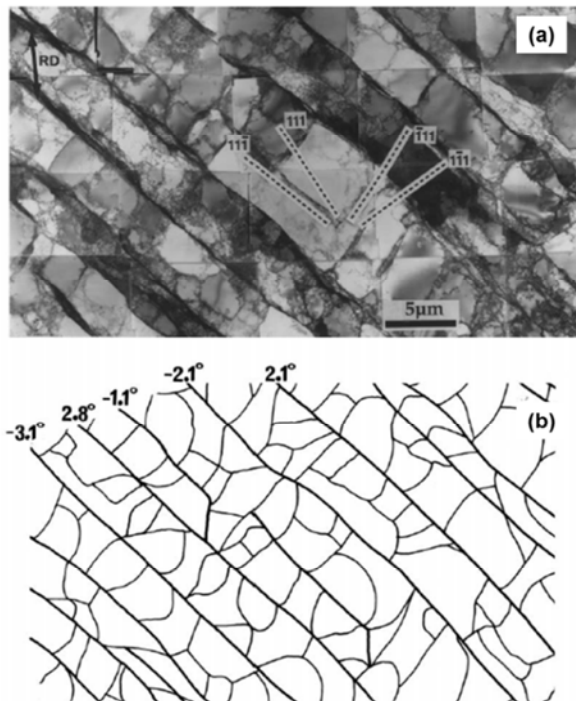


Figure I - 14. (a) Image MET d'une structure de blocs de cellule dans un grain d'un échantillon laminé prélevé dans le sens longitudinal. (b) Le schéma montre les joints des blocs de cellules et les joints de cellules ordinaires. Les angles de désorientation autour des joints des blocs de cellules sont indiqués sur le schéma (Q. Liu, 1998).

Plusieurs études ont mis en évidence l'influence du taux de déformation subi par les alliages d'aluminium au cours de leur mise en forme sur leur microstructure. Par exemple, d'après certains auteurs (M.A. Abdulstaar, 2013), plus la déformation appliquée est sévère, plus la microstructure obtenue est homogène, avec une augmentation de la densité de dislocations et la création de sous-grains.

c. Texture de déformation

Au cours de la déformation plastique d'un matériau polycristallin, les grains subissent des rotations qui modifient leur orientation cristallographique. Ces rotations dépendent du mode de déformation imposé au matériau d'une part, et des systèmes de glissement activés dans chaque grain d'autre part. Ces changements d'orientation des grains génèrent dans le matériau la formation d'une texture de déformation.

Dans le cas des matériaux c.f.c., pour une déformation uniaxiale (comme le tréfilage de barres), nous trouvons une texture dite de fibres. La texture de tréfilage est composée principalement de deux fibres $\langle 001 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$, où $\langle hkl \rangle$ sont les directions cristallographiques parallèles à l'axe du fil ((I.L. Dillamore, 1965) (H.J. Shin, 2000)). La proportion relative de ces deux composantes varie d'un matériau à l'autre et dépend entre autres, de l'énergie de faute d'empilement γ_{SFE} . Cette hypothèse est en général en accord avec le fait que la texture prédominante dans l'aluminium (γ_{SFE} élevée) est la fibre $\langle 111 \rangle$ et que dans un matériau ayant une énergie γ_{SFE} très faible, tel que l'argent ($\gamma_{SFE} \approx 27 \text{ mJ.m}^{-2}$), c'est la fibre $\langle 001 \rangle$.

Certains auteurs ont rapporté qu'en présence d'un mécanisme majoritaire de glissement (dépendant de γ_{SFE}) dans un matériau c.f.c., la texture de déformation tend vers une texture $\langle 111 \rangle$ pure ((M. J. Marcinkowski, 1961) (A.T. English, 1965)). Par ailleurs, un autre paramètre a été cité dans la littérature qui peut influencer les textures des fils tréfilés. Il s'agit de l'hétérogénéité de déformation dans la section du fil. En effet, les textures des fils tréfilés dépendent de la distance considérée par rapport au centre du fil. Le métal s'échauffe au cours du tréfilage et se restaure au moins partiellement. Ce type d'effet a été confirmé par Lee et al (D.N. Lee, 1983).

D'autres auteurs ont également étudié l'évolution de la texture des alliages d'aluminium de la série 1xxx au cours de procédé de déformation plastique sévère (Severe Plastic Deformation – SPD) ((J.P. Hou, 2015), (E.A. El-Danaf, 2010), (Q. Liu, 1998)). Ils ont montré qu'en fonction du procédé de mise en forme subi par l'aluminium, il était possible d'obtenir des intensités de composantes de texture différentes, ce qui peut être intéressant pour adapter la texture en fonction des propriétés souhaitées. Par exemple, la fraction d'orientation T et Cu peut être améliorée en soumettant le matériau à une seule opération de déformation plastique sévère de type ECAP, pour « Equal Channel Angular Pressing », avant une compression de déformation plane (Figure I - 15). Par ailleurs, les auteurs ont montré que ce niveau d'amélioration ne pouvait jamais être atteint si la compression de déformation plane était réalisée sur des échantillons recuits.

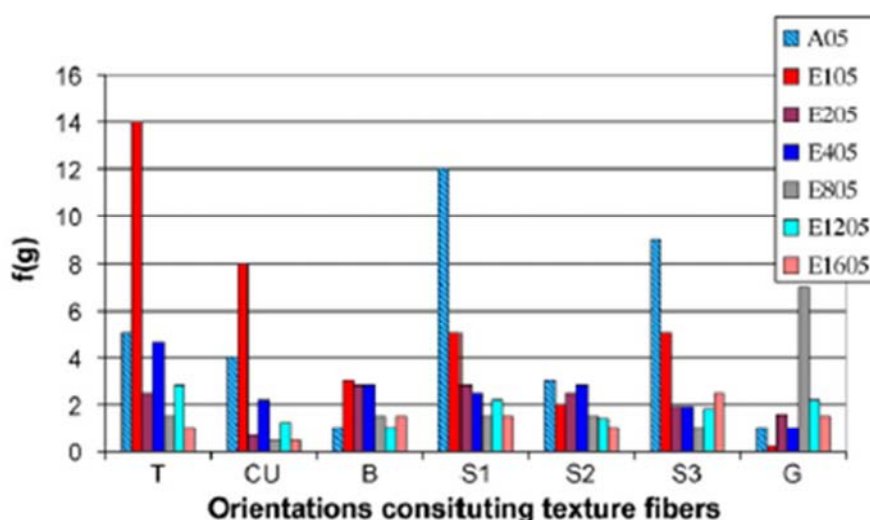


Figure I - 15. Densité d'orientation $f(g)$ pour les principales orientations de texture après laminage, pour un échantillon recuit (A05) et pour des échantillons ayant subi un procédé de déformation SPD dit ECAP avec différents nombres de passes (1 passe = E105, 2 passes = E205, 4 passes = E405, 8 passes = E805, 12 passes = E1205 et 16 passes = E1605) (E.A. El-Danaf, 2010)

d. Etapes de restauration et de recristallisation

Pour conférer au matériau les propriétés mécaniques souhaitées, celui-ci est recuit après déformation. Ce recuit conduit à une réorganisation de la microstructure par diminution ou suppression des obstacles les plus importants aux mouvements des dislocations. Lors du traitement thermique après déformation, deux phénomènes plus ou moins concurrents ont lieu : la restauration et la recristallisation. La restauration se fait en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les dislocations et les parois se structurent pour former des sous-joints, puis les sous-grains évoluent par mouvements des sous-joints pour atteindre une structure minimisant l'énergie stockée. Chaque grain présente donc une sous-structure constituée de sous-grains désorientés de quelques degrés par rapport à l'orientation initiale du grain. La texture développée pendant la déformation ne change pas de manière significative pendant la restauration.

La recristallisation correspond à la formation de nouveaux grains dans un matériau déformé et à la migration de joints de grains de forte désorientation dont la force motrice est principalement l'énergie de déformation stockée. La recristallisation primaire est habituellement divisée en deux stades : la germination et la croissance des germes dans la matrice écrouie. La germination coïncide avec la formation de régions de faible taille exemptes de défauts, susceptibles de croître rapidement dans la matrice écrouie. Lorsqu'un germe atteint la taille critique et qu'il est suffisamment désorienté par rapport à son environnement, il peut croître dans la matrice sous l'action de l'énergie de déformation stockée. Les auteurs ont confirmé que les composantes de la texture de recristallisation dans les fils de structures c.f.c. étaient identiques à celles de la texture de déformation (fibre $\langle 001 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$) (H.J. Shin, 2000).

P.B. Prangnell et al. (P.B. Prangnell, 2004) ont étudié l'influence du recuit sur la microstructure d'alliages d'aluminium modèles obtenus par procédé de déformation sévère (ECAE). Au cours du recuit, la microstructure de déformation évolue rapidement vers une microstructure composée de grains équiaxes, par la rupture et la sphéroïdisation des grains allongés durant les premières étapes de la croissance des grains (Figure I - 16). Néanmoins, les derniers stades du recuit des alliages déformés par SPD se sont révélés être très sensibles à la désorientation interne et à la densité des sous-joints de grains présents dans la microstructure de déformation. L'effet du recuit sur la nucléation intragranulaire dans un aluminium pur déformé par laminage à froid avait été étudié dans les travaux de G.I. Rosen (G.I. Rosen, 1995). Ces travaux montraient effectivement que les sous-joints de grains pouvaient être des sites de nucléation de germes de cristallisation.

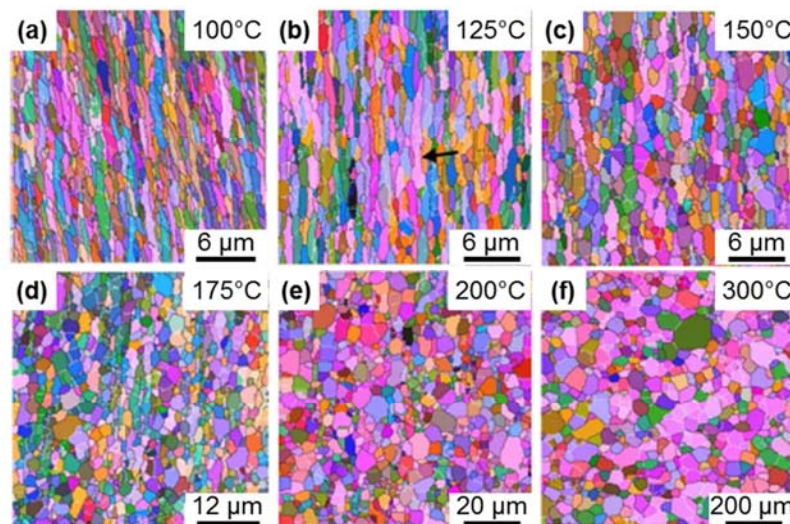


Figure I - 16. Cartographie d'orientation EBSD montrant l'évolution de la structure des grains en fonction de la température pour un alliage d'aluminium Al-0,13%Mg durant un recuit de 1h à (a) 100°C, (b) 125°C, (c) 150°C, (d) 175°C, (e) 200°C et (f) 300°C. Les joints de grains et les sous joints de grains sont respectivement représentés par des lignes noires et blanches (P.B. Prangnell, 2004).

e. Corrélation microstructure/propriétés mécaniques

L'amélioration des propriétés mécaniques des alliages d'aluminium fabriqués via diverses techniques de déformation plastique sévère (SPD) peut être attribuée à l'augmentation de la densité de dislocations et l'affinement de la taille des grains induits respectivement par des mécanismes de renfort des dislocations et des joints de grains. Durant ces dernières années, l'influence de la texture sur les propriétés mécaniques d'alliages d'aluminium mis en forme par SPD a retenu beaucoup d'attention. Plusieurs travaux ont en effet étudié les propriétés en traction de matériaux, tels que les aluminums purs, mis en forme par des procédés SPD, afin de mettre en évidence des différences significatives suivant les directions transverse, normal et de laminage, dues à la formation d'une texture au cours du procédé de mise en forme (A.A. Gazder, 2006).

La forte densité de dislocations induite par un procédé de mise en forme SPD, et observée par plusieurs auteurs, génère une augmentation de la dureté ((P. Osuch, 2011), (J.P. Hou, 2015), (M.A. Abdulstaar, 2013)). L'évolution de la dureté est proportionnelle au taux de déformation imposé jusqu'à un certain seuil au-delà duquel la dureté devient constante, comme le montre la Figure I - 17. Cette stabilisation de la dureté après un certains taux de déformation est associée à une saturation de la densité de dislocations et au réarrangement de celles-ci.

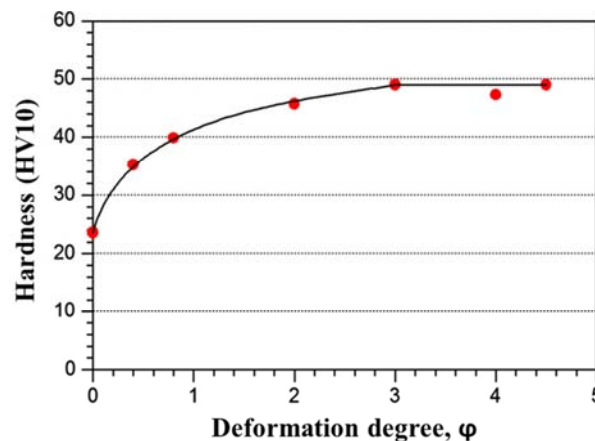


Figure I - 17. Evolution de la dureté en fonction du taux de déformation pour un alliage AA1050 (M.A. Abdulstaar, 2013).

L'influence de l'affinement de la taille des grains, et par conséquent l'influence de la densité de joints de grains, au cours de procédé de mise en forme par SPD sur les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium pur a également fait l'objet de plusieurs articles scientifiques ((El-Danaf, 2011), (U. Chakkingal, 1999)). Entre autres, Q. Liu et al. ont associé le durcissement du matériau après la mise en forme par déformation plastique sévère pour les alliages d'aluminium, à l'évolution de certains paramètres microstructuraux, tels que la densité de dislocations aux joints de grains et la désorientation interne des grains, (Q. Liu, 2002). D'après ces travaux, les densités de joints de grains et de dislocations, qui évoluent au cours du procédé de mise en forme, ont un impact significatif sur les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium.

2.3 Conclusion

Avant de clôturer cette partie, il semble donc important d'insister sur la complexité des évolutions microstructurales des alliages d'aluminium de la série 1xxx après tréfilage. En effet, celles-ci dépendent fortement des traitements thermomécaniques imposés au cours du procédé de mise en forme. Ainsi, des observations au microscope électronique à balayage et à transmission, associées à des observations par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD), seront nécessaires pour caractériser la microstructure des fils tréfilés et mieux comprendre leur comportement en corrosion. Le paragraphe suivant dresse un état de l'art pour ce qui concerne le comportement en corrosion des aluminiums non alliés, plus précisément l'influence des différents paramètres microstructuraux.

De plus, pour comprendre le comportement en corrosion d'un câble qui sera assemblé à une pièce de connectique en cuivre, des recherches bibliographiques ont été effectuées sur le comportement en corrosion des alliages d'aluminium en milieu confiné, compte-tenu de la problématique liée à la pénétration de l'électrolyte dans les cavités du câble, et sur le couplage galvanique Al-Cu.

2. Procédé de mise en forme et microstructure des alliages de la série 1xxx

3 COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ALLIAGE AA1370

La présence d'agents corrosifs au sein du véhicule peut générer une dégradation des assemblages en relation avec des processus de corrosion. Cette troisième partie a pour objectif de présenter les différents points essentiels à la compréhension de la problématique posée par l'étude de la corrosion d'assemblage « câble Al – pièce de connectique Cu ». Dans cette optique, nous passerons tout d'abord en revue le comportement en corrosion des alliages d'aluminium non alliés, en considérant notamment l'influence des évolutions microstructurales au cours du procédé de mise en forme sur la résistance à la corrosion de l'alliage. Dans un second temps, l'étude du comportement en corrosion de l'aluminium en milieu confiné via des techniques électrochimiques sera abordée de façon à appréhender le comportement en corrosion d'un câble. Enfin, la problématique du couplage galvanique Al-Cu sera considérée compte-tenu du fait que les assemblages concernent des câbles Al associés à des pièces de connectique en cuivre.

3.1 Comportement en corrosion de l'alliage AA1370

a. Comportement en corrosion de l'aluminium et de ses alliages de la série 1xxx

La résistance à la corrosion de l'aluminium dans l'eau pure peut être appréhendée en première approximation par le diagramme de Pourbaix ou diagramme potentiel-pH à 25°C. Il apparaît sur la Figure I - 18 que les domaines de stabilité de l'eau et de l'aluminium sont totalement disjoints, le domaine de stabilité de l'eau (délimité en pointillé) se situant à plus de 1,5V au-dessus de celui de l'aluminium. Ainsi, l'aluminium est un matériau très peu noble. Lorsqu'il est exposé à l'air, l'aluminium, métal facilement oxydable, est immédiatement passivé par une fine couche d'alumine Al_2O_3 de quelques nanomètres d'épaisseur. Sa résistance à la corrosion est directement liée au pouvoir protecteur de ce film d'oxyde naturel. D'après le diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau (Figure I - 18), cette couche d'oxyde n'est stable que dans un certain domaine de pH compris entre 4 et 9.

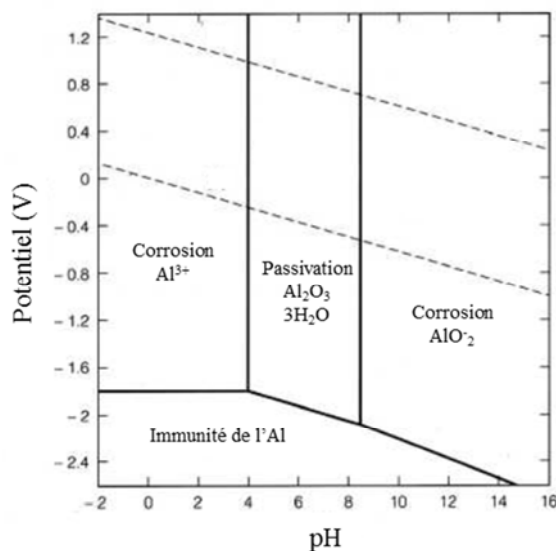


Figure I - 18. Diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau à 25°C

Il apparaît sur ce diagramme que l'aluminium pur réagit différemment selon le pH de l'électrolyte. Les réactions anodiques conduisent ainsi à la dissolution de l'aluminium soit en ions Al^{3+} en milieu acide, soit en ions AlO_2^- en milieu basique. Les réactions cathodiques associées font entrer en jeu différents oxydants comme les ions H^+ en milieu acide, les ions OH^- en milieu basique et l'oxygène dans tous les milieux. Dans les deux cas, les réactions s'accompagnent d'une décomposition de l'eau avec dégagement d'hydrogène.

Dans le domaine des pH avoisinant la neutralité, un caractère passif plus ou moins prononcé du métal peut lui être conféré par la formation d'un film d'oxyde à sa surface. Plusieurs types de films d'oxyde plus ou moins hydratés peuvent se former. L'aluminium pur exposé à l'air libre se recouvre d'un film passif d'alumine Al_2O_3 amorphe d'une épaisseur d'environ 10nm. En milieu aqueux, c'est l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui apparaît. Ce film est très peu stable et ne confère à l'aluminium aucune protection vis-à-vis de la corrosion. Néanmoins, par vieillissement, ce composé se transforme successivement en böehmite $\text{Al}(\text{OOH})$, puis en bayérite $\text{Al}(\text{OH})_3$ et enfin en hydrargillite également trihydratée. Ainsi, grâce à ce phénomène de vieillissement, les films de passivité développés sont de plus en plus stables et de moins en moins solubles dans des solutions acides ou basiques. De ce fait, le domaine de passivité de l'aluminium pur s'étend avec le vieillissement et la Figure I - 18 caractérise le cas le plus favorable vis-à-vis de la corrosion, c'est-à-dire une passivation du matériau par un film d'hydrargillite dans un domaine de pH allant de 4 à 8,6.

En plus des conditions physico-chimiques caractéristiques de l'environnement auquel le métal est exposé, qui jouent un rôle majeur dans la composition du film, la microstructure de l'alliage influence aussi fortement les propriétés de ce film. En effet, elle peut faire varier la vitesse de formation du film et conduire à la formation d'un film d'épaisseur non homogène. De plus, la présence de particules intermétalliques favorise la formation de défauts dans le film passif et donc la rupture prématurée de celui-ci. Toutes ces hétérogénéités microstructurales provoquent la formation de sites préférentiels d'adsorption d'agents corrosifs. Ainsi les alliages d'aluminium présentent une sensibilité non négligeable à la corrosion généralisée et à la corrosion localisée. Les mécanismes de corrosion dépendent de la microstructure de l'alliage, du milieu d'étude et des conditions d'utilisation.

Les alliages de la série 1xxx sont certes faiblement alliés, mais la présence de particules intermétalliques grossières riches en fer joue un rôle majeur dans le comportement en corrosion de ces alliages. Effectivement dans une grande partie des cas, les phénomènes de corrosion observés pour les alliages de la série 1xxx seront liés aux particules de types Al_3Fe .

En milieu corrosif, les composés intermétalliques grossiers Al_3Fe jouent le rôle de cathode locale (Figure I - 19). Ces sites cathodiques sont le siège de la réaction de réduction de l'oxygène et conduisent à la formation d'ions hydroxyle HO^- . Une augmentation locale du pH a alors lieu à proximité des précipités. Plusieurs auteurs ont mesuré cette variation locale de pH à l'aide de microélectrodes ((R. Rambat, 2006), (J.O. Park, 1996)), montrant ainsi une augmentation du pH au-delà de 9, c'est-à-dire au-delà du domaine de stabilité de la couche d'oxyde. Le film protecteur se dissout alors autour des précipités, ce qui favorise la dissolution de la matrice adjacente, et ensuite le déchaussement des particules et la formation de piqûres. Ces défauts de corrosion peuvent se propager ; ils sont alors qualifiés de « piqûres actives » caractérisées par un dégagement d'hydrogène (R. Rambat, 2006). Il a été montré que les morphologies des défauts de corrosion observés sur ces alliages dépendent de la polarisation imposée au matériau. Ainsi, au cours d'une polarisation cathodique, la corrosion se traduit par une dissolution de la matrice autour des intermétalliques Al_3Fe . En revanche, au cours d'une polarisation anodique, la corrosion observée correspond à des piqûres aux facettes orientées selon les plans cristallographiques $\{100\}$. Autour du cœur des piqûres, de nombreux filaments sont visibles ((R. Rambat, 2006), (O.Seri, 1994)).

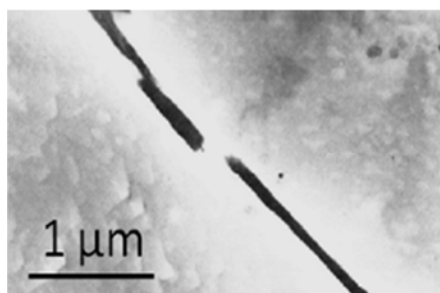


Figure I - 19. Composé Al_3Fe disposé le long d'un joint de grains (B. Sundman, 2009)

Les résultats présentés ci-dessus attestent donc de l'influence majeure des précipités Al_3Fe sur le comportement en corrosion des alliages de la série 1xxx. Plusieurs études se sont intéressées à l'influence de certains paramètres environnementaux, comme la composition et le pH de l'électrolyte, sur la réactivité de ces particules.

O. Seri s'est intéressé à l'influence de la concentration en ions Cl^- sur le mécanisme de corrosion d'alliages binaires Al-1,4 Fe (O.Seri, 1994). Si la solution considérée est diluée, les mécanismes de corrosion ne sont pas contrôlés par la réaction de l'oxygène, mais par la présence de produits de corrosion qui limitent la cinétique de la réaction anodique. Les auteurs observent dans ce cas la formation de piqûres occluses par les produits de corrosion. Dans ces travaux (O.Seri, 1994), O. Seri montre que la migration des ions chlorures en fond de piqûres – pour maintenir l'électro-neutralité – entraîne une baisse du pH et une augmentation de la concentration en ions chlorures, phénomène qui stimule la dissolution des précipités Al_3Fe . Les ions ferreux se déposent en fond de piqûres ce qui conduit à la formation d'un dépôt de fer métallique qui peut devenir le siège de la réduction de l'hydrogène. Plusieurs auteurs attestent également que la dissolution préférentielle de la matrice d'aluminium mais aussi du fer contenu dans les précipités Al_3Fe peut se produire dans des solutions diluées ((R. Rambat, 2006), (J.O. Park, 1999)).

Si la solution considérée est plus concentrée, la réduction de l'oxygène contrôle l'ensemble du processus de corrosion en raison d'une faible adhésion des produits de corrosion. De plus, les auteurs montrent qu'une augmentation de la teneur en ions chlorures favorise la germination des piqûres et augmente ainsi la sensibilité du matériau à la corrosion par piqûres (B. Zaid, 2008).

La réactivité des intermétalliques Al_3Fe a été étudiée en présence d'autres ions que les ions chlorures, comme les ions sulfates. Ces études semblent montrer que la réactivité des intermétalliques est considérablement réduite en présence d'ions sulfates (J.O. Park, 1999).

b. Influence des paramètres microstructuraux

Lors des procédés de mise en forme des fils fins, décrits dans le paragraphe précédent, certaines caractéristiques des alliages peuvent évoluer, telles que la composition chimique, la densité des particules intermétalliques grossières, la texture, ou encore la densité et la nature des interfaces. L'objet de ce paragraphe est donc de discuter de l'influence de ces évolutions microstructurales sur le comportement en corrosion des alliages.

- Composition de l'alliage et précipités intermétalliques grossiers

Pour les alliages de la série 1xxx, la teneur en intermétalliques Al_3Fe joue un rôle important sur le comportement en corrosion de ces alliages binaires. Des travaux effectués sur trois alliages d'aluminium de compositions en fer différentes (Al-0,04Fe, Al-0,11Fe et Al-0,42Fe), montrent que l'augmentation de la teneur en fer conduit à une augmentation de la précipitation de phases riches en fer. Ce phénomène entraîne ainsi une augmentation du nombre de sites d'initiation de la corrosion, parallèlement à une augmentation de l'activité cathodique (R. Rambat, 2006). Par conséquent, la dissolution de la matrice est accrue, diminuant la durée de vie des produits. D'autres travaux ont confirmé ces observations, en montrant que l'augmentation de la teneur en fer conduisait à une augmentation de la perte de masse du matériau en raison de phénomènes de corrosion (O. Seri, 1990). Le rôle des particules riches en fer sur le comportement en corrosion des alliages d'aluminium a été clairement mis en évidence également dans des travaux consacrés à l'influence de la taille de grains sur le comportement en corrosion d'alliages de la série 1xxx. Ainsi, des études ont comparé les comportements en corrosion de matériaux chimiquement identiques, mais de tailles de grains différentes. Il a été montré que les alliages à grains dits ultra fins (UFG) présentaient une diminution du nombre de piqûres après immersion par rapport à un alliage à grains plus grossiers. Sachant que le comportement électrochimique des alliages 1xxx est dominé par la présence des particules intermétalliques grossières, les auteurs ont montré que la diminution de défauts de corrosion entre un alliage à grains grossiers et un alliage à grains ultra fins était due à la fragmentation des particules lors du traitement thermomécanique, fragmentation associée aux phénomènes de recristallisation qui sont également liés à l'évolution de la taille de grains (J.G. Brunner, 2012).

Pour ce qui concerne la corrosion intergranulaire en particulier, la présence de particules intermétalliques aux joints de grains accroît la réactivité de ces derniers ou celle de la matrice adjacente. Par exemple, la formation aux joints de grains de particules ayant un comportement cathodique par rapport à la matrice entraîne souvent l'appauvrissement de la matrice adjacente en certains éléments d'alliage ce qui lui confère un comportement encore plus anodique par rapport aux particules et au reste de la matrice. On observe alors la corrosion de cette zone ; on parle dans ce cas de corrosion pseudo-intergranulaire.

Toutefois, il a été constaté une différence du comportement électrochimique en fonction des particules présentes aux joints de grains (C. Luo, 2012). C. Luo et al. ont montré que des particules ayant un comportement anodique par rapport au grain adjacent étaient dissoutes préférentiellement. Leur dissolution engendre alors une acidification en surface. A l'opposé, pour des particules ayant un comportement cathodique par rapport à la matrice, on observe, comme dit précédemment, la dissolution de la matrice adjacente en raison de son appauvrissement en éléments d'alliage.

- Texture

On a montré précédemment que les traitements thermomécaniques sont aussi à l'origine d'une texture du matériau et introduisent souvent des contraintes résiduelles internes. Cela n'est pas sans effet sur le comportement en corrosion des matériaux ce qu'ont montré par exemple Brunner et al. (J.G. Brunner, 2012) pour des échantillons en alliage d'aluminium 2024-T351. Effectivement, comme le montre la Figure I - 20, selon l'orientation de l'échantillon et le type de traitement subi, la propagation de la corrosion intergranulaire ne sera pas identique. La corrosion intergranulaire sur un échantillon prélevé dans le plan L-ST, n'ayant subi aucune déformation plastique sévère, atteint une profondeur d'environ 1000 μm par rapport à la surface (Figure I - 20a). En revanche, l'endommagement en corrosion des échantillons ayant subi un traitement SPD apparaît moins sévère : la profondeur corrodée est considérablement réduite par rapport à celle observée à partir du matériau brut (Figure I - 20b). Par ailleurs, un échantillon ayant subi quatre passes ECAP, et polarisé dans les mêmes conditions expérimentales que les précédents, ne présente pas de corrosion sévère, ni de corrosion intergranulaire. La Figure I - 20c, représente la section transverse de cet échantillon. De larges piqûres sont observées et atteignent une profondeur de 200 μm . Il convient de mentionner que de petites régions isolées présentent un endommagement en corrosion intergranulaire, mais en quantité négligeable. Cette corrosion intergranulaire observée sur ces petites zones isolées peut être due au maintien de la microstructure originale de l'alliage d'aluminium sur des zones restreintes malgré le traitement de SPD.

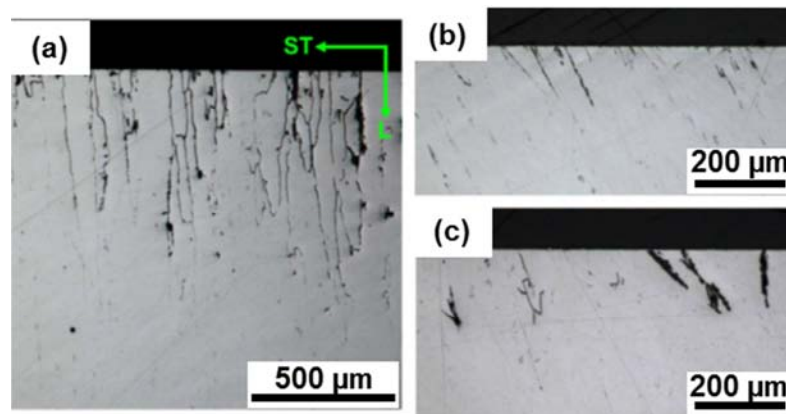


Figure I - 20. Vue en coupe métallographique de la pénétration des piqûres dans les échantillons après polarisation suivant différentes orientations et pour des traitements thermomécaniques différents : (a) orientation L-ST sans traitements, (b) après un traitement ECAP-1 passe et (c) après un traitement ECAP-4 passes (J.G. Brunner, 2012)

- Taille de grains

De nombreuses études se sont intéressées à l'influence de la taille des grains et des différents procédés d'affinement de la microstructure sur le comportement en corrosion des alliages d'aluminium ((C. Luo, 2012), (S.H. Kim, 2001)). De manière générale, la littérature a montré que l'affinement des grains génère une meilleure résistance à la corrosion. Ainsi, les traitements d'affinement, tel que le SPD, permettent d'homogénéiser l'alliage, et par conséquent de désensibiliser les joints de grains à la corrosion intergranulaire.

Dans la littérature, certains auteurs ont déjà tenté d'établir un lien entre les évolutions de taille de grains et le comportement en corrosion d'aluminium pur (K.D. Ralston, 2011). En milieu NaCl, les auteurs ont mis en évidence une corrélation entre l'affinement de la taille des grains et une bonne résistance à la corrosion, en comparant les évolutions des potentiels de corrosion, des densités de courant de corrosion et de passivité en fonction de la taille des grains. Ils considèrent ces résultats en accord avec le fait qu'une microstructure composée de grains fins favorise la passivité : les surfaces ayant une forte densité de joint de grains se passiveraient plus rapidement (M.-K. Chung, 2004).

Mais ces affirmations sont rarement étayées au sein desdits documents. En outre, d'après la littérature, il semble probable que la relation entre la taille des grains et les vitesses de corrosion dépende du couplage environnement/matériau. Par exemple, dans les travaux de K.D. Ralston (K.D. Ralston, 2011), l'affinement de la taille des grains d'un aluminium pur semble favoriser la résistance à la corrosion dans les milieux NaCl acides et alcalins, tout en ayant moins d'impact dans les milieux neutres. Par ailleurs, d'autres auteurs ont mis en évidence que des alliages d'aluminium dont la taille de grains est affinée sont plus sensibles à la corrosion que des alliages à grains plus grossiers, sans pour autant réussir à mettre en évidence les paramètres microstructuraux à l'origine des différences de comportement en corrosion observées ((Mahmoud, 2008), (W.R. Osorio, 2005), (K.V. Kutniy, 2009)). Certains auteurs ont su tout de même expliquer l'impact négatif d'une forte densité de joints de grains sur la résistance à la corrosion de matériau mis en forme par des techniques SPD. Selon eux, les joints de grains apparaissent comme des sites préférentiels pour la dissolution anodique (T. Yamasaki, 2001) : ainsi une diminution de la taille des grains, associée à une augmentation de la densité de joints de grains, augmente la sensibilité à la corrosion de l'alliage.

- Nature des interfaces

Une des caractéristiques premières des joints de grains est d'avoir des propriétés distinctes du matériau en termes de coordination atomique, de réactivité et de vitesse de diffusion. Par conséquent, il n'est pas surprenant de s'attendre à ce qu'une surface ayant une forte densité de joints de grains ait un comportement électrochimique différent d'une surface composée de gros grains avec une faible densité de joint de grains. La relation de Hall-Petch révèle que la limite d'élasticité est inversement proportionnelle à la taille des grains (Hall, 1951). Une relation analogue entre la taille des grains et les cinétiques de corrosion n'a pas encore été déterminée précisément, mais cette problématique fait l'objet de plusieurs travaux.

Par exemple, Kim, Erb et Aust (S.H. Kim, 2001) ont déterminé grâce à l'approche CSL (Coincidence Site Lattice) et au paramètre GBCD (Grain Boundary Character Distribution) le type de joints de grains le plus sensible à la corrosion intergranulaire pour un alliage d'aluminium pur. En comparant les Figure I - 21a et b, on peut observer que de nombreuses interfaces ont été aléatoirement attaquées. Le nombre total de chaque type d'interfaces corrodées a été compté pour déterminer la sélectivité de la corrosion intergranulaire. Il a été constaté que les interfaces à faible angle de désorientation sont plus résistantes que les interfaces à fort angle de désorientation. En utilisant des procédés de mise en forme, type SPD, il est devenu possible d'augmenter la fréquence de certaines interfaces particulières dites CSL, et donc de modifier la sensibilité à la corrosion de l'alliage.

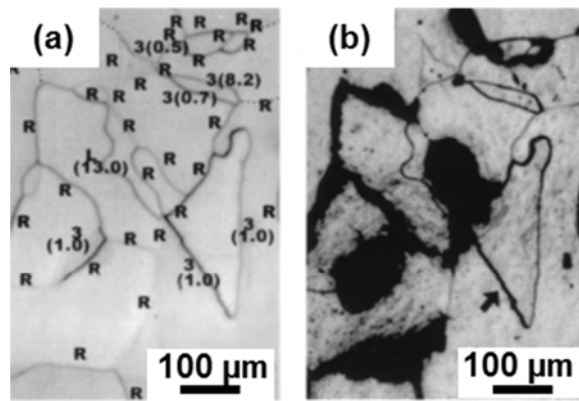


Figure I - 21. Microstructure d'un aluminium pur (a) avant un essai de corrosion et attaqué au fluorure d'hydrogène pendant une minute et (b) après 24 h d'immersion dans une solution de chlorure d'hydrogène (S.H. Kim, 2001)

Dans l'ensemble, les études révèlent ici une évolution de la morphologie de la corrosion après un procédé SPD avec une transition d'une corrosion intergranulaire dominante à une corrosion par piqûres. Cependant, nous ne devons pas prendre en compte uniquement le paramètre taille de grains. En effet, le type d'électrolyte influence aussi le comportement en corrosion. Certains auteurs ont ainsi montré que la réactivité des joints de grains dépendait de leur niveau de désorientation mais également de l'électrolyte considéré en travaillant dans différentes concentrations d'acide chlorhydrique. Pour de fortes concentrations d'acide, la grande résistance à la corrosion intergranulaire des interfaces à faible angle de désorientation n'a pas été observée (S.H. Kim, 2001).

Pour conclure, le rôle des paramètres microstructuraux, tels que la taille des grains, la nature et la densité des interfaces, la texture cristallographique, sur le comportement en corrosion semble être non négligeable. Cette problématique constituera le cœur de l'étude développée dans le chapitre II.

3.2 Comportement en corrosion des alliages de la série 1XXX en milieu confiné

De nombreux phénomènes de corrosion se déroulent dans des milieux confinés qui présentent un rapport entre le volume d'électrolyte et la surface métallique exposée inférieur à 4 mL.cm^{-2} : crevasses, interstices autour des armatures présentes dans les bétons, soudure entre câbles et pièces massives. Dans de tels milieux, il est fréquemment rapporté que les vitesses de corrosion observées peuvent être très différentes de celles mesurées en plein bain où le volume d'électrolyte est infini (A. Nishikita, 1995), (M. Stratmann, 1990), (M. Yamashita, 1998)) et qu'elles dépendent de surcroît du rapport V/S (A. Nishikita, 1995). Cet effet de confinement est généralement attribué à une modification de la composition chimique (pH, saturation en sels) des films minces de liquides confinés à la surface des métaux qui se corrodent. Il serait ainsi essentiellement lié aux spécificités du transport de matière des espèces dissoutes en milieu confiné, en particulier l'apport des réactifs et l'évacuation des produits des réactions interfaciales. Cette problématique semble importante pour ce qui concerne le comportement en corrosion d'un câble au sein duquel l'électrolyte peut être piégé compte-tenu des cavités existant entre les différents fils constitutifs du câble.

a. Spécificité du milieu confiné

En milieu confiné, de nombreux paramètres sont affectés tels que le transport du dioxygène dissous, l'accumulation des produits de corrosion et l'hydratation des ions métalliques dissous. Afin de bien comprendre les phénomènes électrochimiques se produisant dans un milieu confiné, des dispositifs expérimentaux adaptés ont été utilisés. Il s'agit par exemple du montage à couche mince de Remita et al. (Remita, 2007) permettant de faire varier l'épaisseur de l'électrolyte qui est de l'ordre de la dizaine de micromètres.

- Transport de matière

En plein bain, le transport de matière des espèces dissoutes dans une solution peut s'effectuer par les trois modes de transport existants : diffusion, convection et migration (J.J. Perdomo, 2000). De manière générale, on peut négliger la contribution de la migration si l'électrolyte est suffisamment conducteur. En outre, dans un milieu confiné et stagnant, la convection naturelle est négligeable du fait de l'immobilité du milieu confiné (S.P. White, 2000). La diffusion apparaît donc comme le mode de transport qui prédomine dans les milieux confinés.

Si on prend le cas où l'espèce i diffuse dans la couche mince en pénétrant par un bord de cette couche mince pour arriver au bord du métal (Figure I - 22), le transport de toutes les espèces ioniques produites à l'interface se produit principalement tangentielllement à la surface métallique vers l'extérieur de la zone confinée. Ce transport est par conséquent inhibé par rapport à une situation de plein bain. Cette limitation du transport de matière s'accroît lorsque l'épaisseur du film d'électrolyte diminue. Par conséquent, durant la corrosion du métal, les produits des réactions interfaciales auront tendance à s'accumuler dans l'électrolyte confiné au regard de l'électrode. Cette accumulation des produits de réactions est susceptible d'augmenter sensiblement le pH et la concentration en cations métalliques au voisinage de l'interface. Ces deux phénomènes ainsi que leurs conséquences sur les processus de corrosion en milieu confiné sont détaillés ci-dessous.

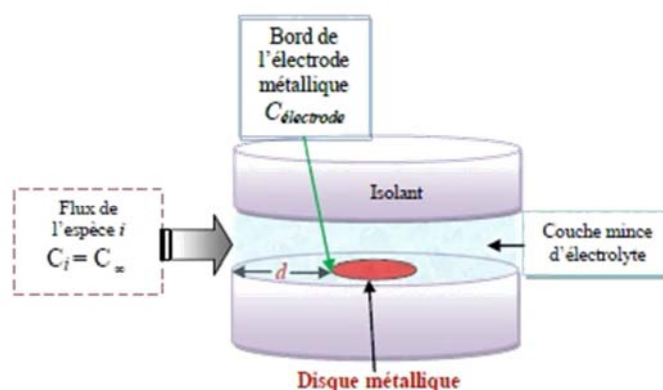


Figure I - 22. Schéma de diffusion en couche mince d'électrolyte

- Formation de produits de corrosion en milieu confiné

Dans le milieu confiné, la dissolution anodique du métal entraîne une accumulation des cations métalliques, ce qui favorise la précipitation des produits de corrosion lorsque la saturation est atteinte.

Il existe deux possibilités : soit l'accumulation de produits de corrosion peut augmenter la vitesse de corrosion (Kadri, 1986), soit l'épuisement des réactifs cathodiques et leur non renouvellement dans le milieu confiné peut au contraire entraîner une diminution de la vitesse de corrosion (F. Vitse, 2003).

- Evolution du pH

Il a été montré que, pendant le processus de corrosion, le pH augmentait à cause de la réaction cathodique de réduction de l'oxygène dans la zone confinée, les ions hydroxyde formés ayant du mal à diffuser à l'extérieur de cette zone confinée ((J.J. Perdomo, 2000), (S.H. Zhang, 1994)). En l'absence d'oxygène dissous, une diminution de pH peut au contraire se produire lors de l'hydrolyse de cations tels que les ions du fer ou de l'aluminium. Par exemple, des mesures de pH effectuées dans une zone confinée formée, par le dépôt d'une goutte d'eau, entre une électrode de W/WO_3 (pour mesurer le pH) et l'alliage 2024 ont montré des variations importantes de pH (Figure I - 23) (R. Oltra, 2010). Le pH de la zone confinée est bien entendu lié à la nature des réactions qui s'y déroulent. Les produits issus de ces réactions diffusant difficilement hors de la zone confinée, leur concentration augmente, ce qui influence le pH local. Ainsi, à l'extrémité de la goutte d'eau, les évolutions de pH, qui correspondent à une diminution au cours des premières minutes suivie d'une importante augmentation, ont été expliquées respectivement par la

dissolution sélective des cations Al^{3+} et leur hydrolyse, et par la réduction de l'oxygène en renouvellement perpétuel à l'extrémité de la goutte d'eau qui est au contact de l'air (Figure I - 23b). Cette augmentation du pH est clairement atténuée au centre de la goutte d'eau où l'oxygène est difficilement renouvelé.

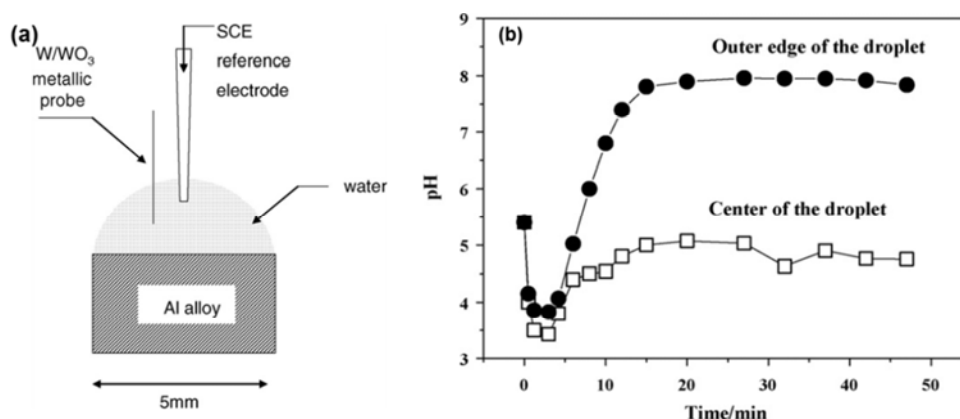


Figure I - 23. (a) Représentation schématique de l'expérience réalisée dans une goutte d'eau, (b) Variation du pH au centre et au bord d'une goutte d'eau pur déposée sur un alliage 2024 (R. Oltra, 2010).

b. Mesures d'impédance en milieu confiné

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode particulièrement adaptée à l'étude des mécanismes réactionnels. Contrairement aux méthodes stationnaires qui ne donnent accès qu'à la vitesse du processus le plus lent qui se produit, la SIE permet, sous certaines conditions, d'identifier les différentes étapes réactionnelles intervenant dans un mécanisme de corrosion (Macdonald, 2006). La SIE constitue également un outil puissant pour l'étude des phénomènes de transport de matière des espèces électroactives au voisinage d'une électrode. En travaillant sur une microélectrode, Gabrielli et al. (C. Gabrielli, 2006) ont notamment montré l'intérêt d'utiliser cette technique afin de caractériser le transport de matière particulier des espèces dissoutes dans une cellule à couche mince cylindrique.

Notre travail a pour ambition de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de corrosion de fils fins en alliage d'aluminium regroupés sous la forme d'un câble, à l'intérieur duquel des solutions agressives peuvent pénétrer et conduire à la formation de milieux confinés. La SIE s'est ainsi imposée naturellement comme une technique privilégiée au cours de cette thèse.

Paradoxalement, très peu d'étude ont mis en œuvre cette technique dans des milieux confinés tels que les câbles métalliques. La littérature nous révèle cependant que le confinement géométrique d'une électrode est susceptible d'avoir un impact sur les processus électrochimiques.

3.3 Couplage galvanique Al-Cu

Outre la problématique des milieux confinés, l'étude du comportement en corrosion d'un assemblage pour le secteur automobile pose également la question des couplages galvaniques. Effectivement, dans certains cas – comme par exemple les faisceaux électriques – les alliages d'aluminium sont utilisés dans des environnements où le cuivre est également présent. Dans de tels systèmes bimétalliques, la corrosion galvanique est toujours une menace. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux phénomènes de couplage galvanique Al/Cu, et plus particulièrement aux techniques électrochimiques employées pour étudier ce phénomène.

a. Généralités

La corrosion galvanique génère une dissolution préférentielle de la phase la moins noble d'un alliage comportant deux phases ou bien elle se manifeste entre au moins deux matériaux

métalliques placés au contact l'un de l'autre dans le même environnement. Plus les potentiels mixtes des métaux en présence sont éloignés sur l'échelle galvanique, plus les phénomènes de corrosion sont amplifiés à la fois dans la cinétique de dégradation et dans la production d'ions dans le milieu. La partie la moins noble est l'anode et celle la plus noble est la cathode. Ceci peut être observé par la mise en contact de l'aluminium avec un métal plus noble, comme le cuivre par exemple, au sein d'un électrolyte ou d'une atmosphère humide.

Le Tableau I - 7 indique la classification des métaux et de quelques alliages en fonction de leur potentiel de corrosion dans l'eau de mer (les métaux sont classés ici par ordre croissant d'activité).

Métaux	E _{corr} en mV/ECS
Cuivre	-150
Alliages Al-2000	-610
Al-1050	-750
7072	-880
Zinc	-1100

Tableau I - 7. Potentiels de corrosion de métaux et alliages mesurés dans l'eau de mer à 25°C.

De plus, le rapport de surface anode/cathode joue un rôle très important. Il faut retenir que plus le rapport de surface entre l'anode et la cathode est faible, plus la vitesse de dissolution à l'anode est élevée (E. Bardal, 1984).

Dans un système bimétallique, même si la corrosion galvanique est toujours une menace, dans certains cas, ces systèmes ont une bonne durabilité au cours du temps. Certains auteurs ont en effet rapporté qu'une faible concentration d'ions cuivreux peut conduire à l'inhibition de la corrosion de l'aluminium (M.G.A. Khedr, 1989). Plus précisément, l'influence d'une dizaine de cations différents, dont les cations Cu^{2+} , sur la corrosion de l'aluminium a été étudiée (M.G.A. Khedr, 1992). Les auteurs ont constaté que les cations de métaux lourds et de transition provoquaient une inhibition initiale à de faibles concentrations, mais au-dessus d'une concentration minimale, ils contribuaient à une forte accélération de la corrosion de l'aluminium.

b. Comportement en corrosion de l'aluminium dans un milieu contenant du cuivre

Afin de comprendre les propriétés du système bimétallique Al/Cu, plusieurs auteurs ont étudié le comportement de l'aluminium dans une solution aérée contenant du cuivre et des ions métalliques. Par exemple, I. Bakos et S. Szabo (I. Bakos, 2008) ont travaillé sur la corrosion de fils en aluminium pur et en cuivre pur immergés à une distance de 2cm l'un de l'autre dans une solution aérée contenant des ions chlorures et des ions sulfates. Dans cette solution, la présence de cuivre connecté galvaniquement à l'aluminium engendre une importante corrosion par piqûre de l'aluminium, le potentiel de corrosion du couple Al/Cu étant toujours compris dans une gamme de potentiel où l'aluminium subit la corrosion par piqûre.

De plus, les résultats montrent que le temps d'initiation des piqûres diminue lorsque la teneur en ions chlorures augmente (Figure I - 24).

3. Comportement en corrosion de l'alliage AA1370

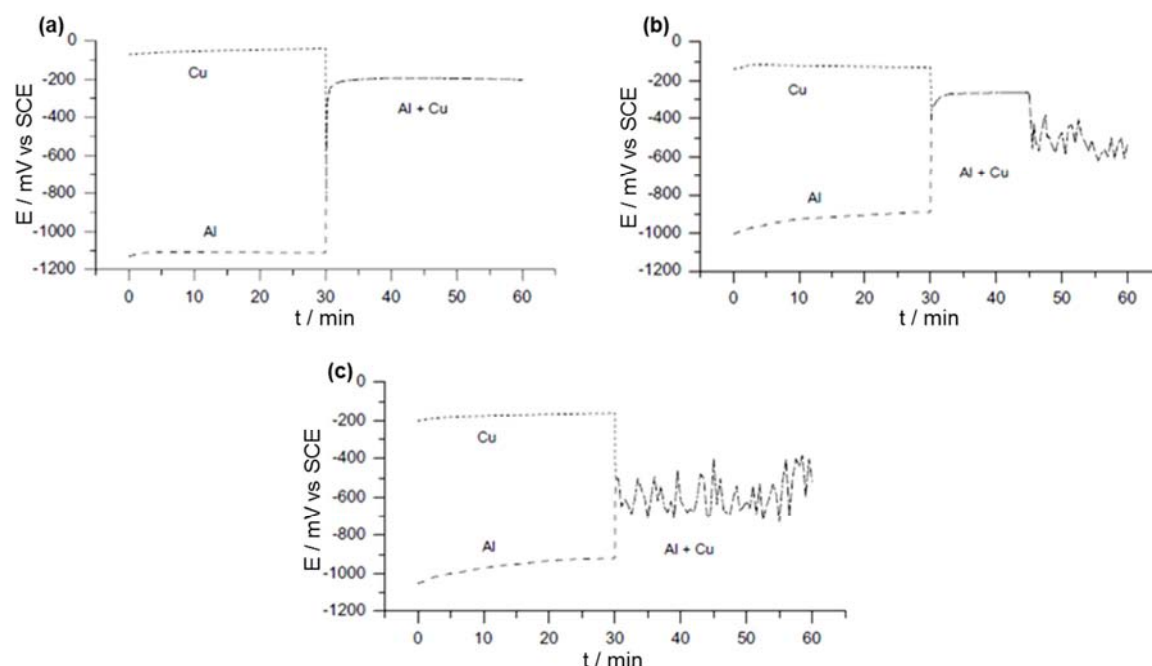


Figure I - 24. Variations du potentiel de corrosion d'une électrode en Al et d'une électrode en Cu de même surface dans la même solution (a) Na_2SO_4 0,1M (b) Na_2SO_4 0,1M + NaCl 0,01M (c) Na_2SO_4 0,1M + NaCl 0,1M. Connexion des deux électrodes à $t = 30 \text{ min}$.

Szunerits et al. (S. Szunerits, 2002) ont étudié, par imagerie par fluorescence in situ avec un capteur d'images à fibres optiques, les mécanismes de corrosion sur un couple constitué d'une électrode d'aluminium et d'une électrode de cuivre enrobées dans une résine. Les auteurs justifient le choix d'un tel système de manière à séparer les sites anodiques des sites cathodiques. Le système est réalisé pour simuler le couplage galvanique entre les particules intermétalliques riches en cuivre et la matrice d'alliages d'aluminium. Grâce à un réseau de fibres optiques fonctionnalisées par un composé fluorescent, ils ont pu caractériser la chimie de surface en étant notamment sensible au pH et aux ions métalliques Al^{3+} en solution. Le développement de la fluorescence à la surface de l'aluminium a permis de déterminer des zones associées aux phénomènes de dissolution anodique (Figure I - 25).

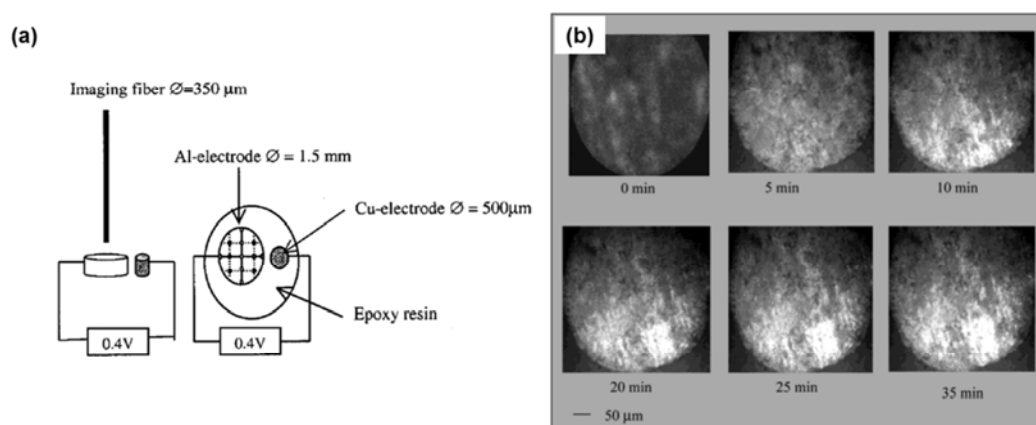


Figure I - 25. (a) Schéma du couplage entre une électrode de cuivre et une électrode d'aluminium, (b) cartographie de fluorescence de l'électrode d'aluminium (S. Szunerits, 2002)

Cette méthode a permis aux auteurs de suivre *in situ* les sites de corrosion de l'aluminium. Ils reconnaissent cependant que la technique n'est pas sans modifier la chimie de surface en formant un complexe fluorescent.

c. Etudes réalisées avec des électrodes modèles

Le couplage galvanique classique comme présenté précédemment n'est pas tout à fait représentatif d'un système bimétallique présent dans un assemblage par soudure ultrasons, où les deux métaux sont en contact.

Ainsi, d'autres études sont basées sur l'utilisation d'électrodes modèles constituées d'aluminium pur et de cuivre pur. La première est basée sur une électrode bimétallique d'un système couplant l'aluminium pur et le cuivre pur pour modéliser l'alliage 2024 (J.-B. Jorcin, 2008), où les particules intermétalliques ont été remplacées par un petit cylindre de cuivre pur et la matrice par un grand cylindre d'aluminium pur. Ces deux cylindres ont été assemblés comme nous le montre la Figure I - 26.

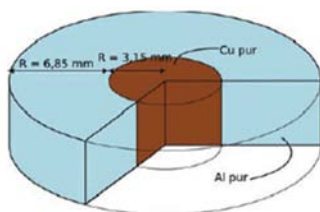


Figure I - 26. Représentation schématique du couple Al pur/Cu pur (J.-B. Jorcin, 2008).

Après quelques heures d'immersion, la présence d'une crevasse a été observée à l'interface Al/Cu (Figure I - 27). En outre, la présence d'un anneau de cuivre redéposé sur l'aluminium, à proximité de l'interface, prouve qu'une dissolution du cuivre s'est produite. Les auteurs ont suggéré que le confinement du milieu électrolytique pouvait être à l'origine du phénomène observé.

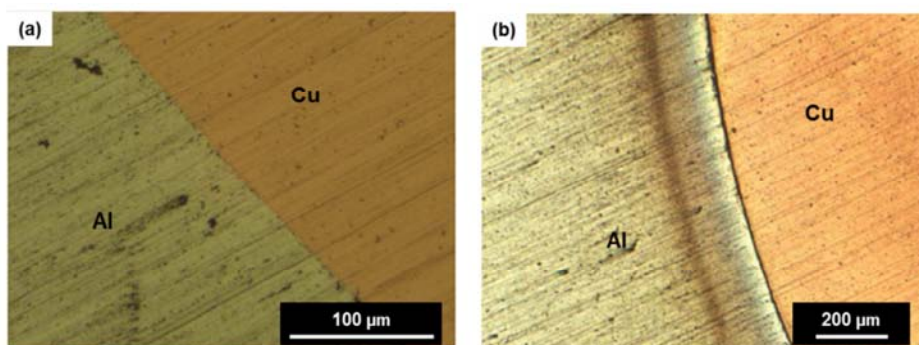


Figure I - 27. Interface Al/Cu (a) avant l'immersion et (b) après 24 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (J.-B. Jorcin, 2008)

La deuxième étude utilise une microélectrode d'aluminium faisant face à une électrode de cuivre distante de $75 \mu\text{m}$ (C. Blanc, 2010), ce qui donne naissance à une couche mince d'électrolyte similaire à la crevasse formée entre les particules intermétalliques et la matrice d'Al observées au sein de l'alliage 2024 (Figure I - 28). Dans ce cas, où les deux métaux sont couplés électriquement, la dissolution du cuivre se produit si les deux métaux sont suffisamment proches ($<150\mu\text{m}$) ; il existe alors entre les deux métaux un film mince d'électrolyte entraînant des comportements différents de ceux observés en plein bain, d'où l'importance de considérer les phénomènes de confinement décrits précédemment.

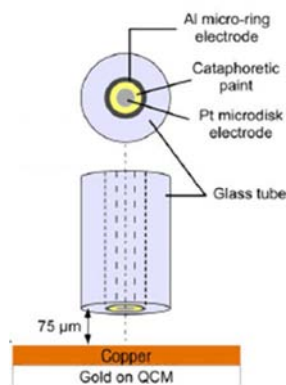


Figure I - 28. Cellule à couche mince formée par une microélectrode de Al-Pt et une électrode de Cu (C. Blanc, 2010).

La problématique de la corrosion localisée par couplage galvanique entre deux matériaux soudés dans un milieu confiné demande l'utilisation de méthodes locales de caractérisation électrochimique. Les phénomènes sont étudiés par de nombreuses techniques apportant des points de vue différents. Nous n'aborderons dans ce chapitre que l'application de la spectroscopie d'impédance électrochimique locale comme technique de caractérisation électrochimique.

Il existe différentes manières de pouvoir réaliser des mesures locales d'impédance électrochimique. La première consiste en l'adaptation de la SVET à la polarisation AC (E. Bayet, 1997). La seconde utilise une sonde biélectrode ((R. S. Lillard, 1992), (J.B. Jorcin, 2006)). La résolution de l'ordre du cm^2 tient à la difficulté de mesurer de très faibles courants et à la nécessité d'utiliser des électrolytes de faible conductivité. La technique a pu être utilisée pour caractériser le comportement électrochimique de zones soudées sur un acier (P. De Lima-Neto, 2008). Cette technique est aussi tout à fait adaptée à l'étude de matériaux modèles simulant le couplage galvanique, comme en attestent les travaux présentés ci-dessus (J.-B. Jorcin, 2008), au sujet de l'étude du couplage entre Al pur et Cu pur simulant le couplage galvanique entre les particules intermétalliques riches en cuivre et la matrice d'aluminium des alliages de la série 2xxx.

3.4 Conclusion

Cette partie a permis de souligner la sensibilité de l'alliage d'aluminium AA1370 vis-à-vis de la corrosion par piqûre en milieu contenant des ions chlorures et sulfates. Il a aussi été clairement montré que le comportement en corrosion de l'aluminium et de ses alliages dépendait fortement de leur microstructure en relation avec les procédés de mise en forme utilisés. Ainsi ont été mentionnés certains résultats concernant l'impact des évolutions microstructurales au cours de procédé de déformation sévère sur la corrosion des aluminiums non alliés.

En milieu confiné, l'accumulation des produits des réactions interfaciales peut influencer de façon directe sur les vitesses de corrosion des métaux en modifiant le pH du milieu dont dépendent les réactions cathodiques et anodiques. La littérature montre par ailleurs que le taux de confinement d'un milieu peut également influencer sensiblement sur la vitesse d'apport des réactifs cathodiques nécessaires à la corrosion. La plupart des réactions intervenant lors de la corrosion d'un métal étant à la fois cinétiquement dépendantes du pH et susceptibles de faire varier celui-ci, il existe une interdépendance très forte entre les différents paramètres d'un système électrochimique confiné (géométrie, pH, cinétique des réactions électrochimiques). Dans le cas très particulier des phénomènes de corrosion au sein d'un câble métallique, il s'agira de prendre en compte cette interdépendance afin d'appréhender au mieux les cinétiques de corrosion de ce type de produit. S'ajoutent à la problématique de confinement les phénomènes de couplage galvanique Al-Cu qui sont susceptibles d'accélérer les cinétiques de corrosion du câble en aluminium connecté à une pièce en cuivre dans un assemblage électrique.

4 CONCLUSION GENERALE DE LA SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette synthèse bibliographique a montré que très peu de travaux existaient sur le comportement en corrosion de câbles en aluminium et d'assemblages « câble en aluminium / pièce de connectique en cuivre » utilisés dans les faisceaux électriques automobile. Par conséquent, cette synthèse a dû être élargie à d'autres câbles métalliques ainsi qu'à d'autres systèmes bimétalliques pour lesquels une bibliographie plus riche existe. Il est évident que les résultats obtenus dans ces travaux de thèse risquent d'être sensiblement différents de ceux obtenus pour d'autres matériaux ; cependant certaines méthodes expérimentales et interprétations des mécanismes de corrosion peuvent être utiles à nos travaux concernant l'étude de la corrosion d'un assemblage multi-matériaux Al/Cu.

En revanche, la littérature est beaucoup plus riche quant à l'analyse de la microstructure complexe des alliages d'aluminium de la série 1xxx obtenus par déformation plastique sévère. L'évolution des paramètres microstructuraux, tels que la taille de grains, la densité et la nature des interfaces, et la densité de dislocations, joue un rôle majeur sur la sensibilité à la corrosion et notamment la corrosion par piqure de l'alliage. Ces évolutions microstructurales héritées après traitement de mise en forme par tréfilage seront très dépendantes des caractéristiques de chacune des étapes thermomécaniques successives constitutives de ce procédé et seront primordiales sur le comportement en corrosion. Ainsi la synthèse des connaissances acquises sur l'alliage AA1370 a permis une meilleure compréhension de l'impact du procédé de tréfilage sur le comportement en corrosion de ce matériau.

Enfin, le comportement en corrosion d'un câble est certainement plus complexe que celui d'un fil isolé constitutif de ce câble car, du fait de la géométrie même du câble qui contient un certain nombre de cavités, se pose le problème du confinement de l'électrolyte. De plus, dans le cas d'un assemblage électrique entre un câble en aluminium et une pièce de connectique en cuivre, un phénomène de couplage galvanique est attendu entre les deux matériaux, modifiant les cinétiques de corrosion de l'aluminium. Les problématiques de corrosion en milieu confiné au sein d'un câble mais également au sein d'un assemblage, ont pu être abordées à travers des travaux sur des alliages modèles Al/Cu.

Au travers de cette synthèse, il apparaît clairement que l'alliage AA1370 possède de bons atouts pour remplacer le cuivre dans le câblage automobile. Il reste donc à confirmer l'impact du procédé de mise en forme sur les caractéristiques microstructurales de l'alliage, puisque ce sont elles qui conditionneront le comportement en corrosion du matériau, et par conséquent du câble. Ainsi le comportement en corrosion d'un assemblage électrique sera étudié en cherchant tout d'abord à identifier les paramètres microstructuraux critiques pour ce qui concerne le comportement en corrosion d'un fil constitutif d'un câble, puis en prenant en compte la problématique des milieux confinés pour passer à l'échelle du câble et enfin les phénomènes de couplage galvanique pour terminer l'étude à l'échelle de l'assemblage.

5 REFERENCES

- A -

A. Laurino E. Andrieu, J.P. Harouard, J. Lacaze, M.C. Lafont, G. Odemer, C. Blanc Corrosion Behavior of 6101 Aluminum alloy strand for automotive wires [Revue]. - [s.l.] : Journal of The Electrochemical Society, 2013. - C5069-C575 : Vol. 160.

A. Nishikita Y. Ichichara, T. Tsuru An Application Of Electrochemical Impedance Spectroscopy To Atmospheric Corrosion Study [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1995. - 897-911 : Vol. 37.

A.A. Gazder F. Dalla Torre, C.F. Gu, C.H.J. Davies, E.V. Pereloma Microstructure and texture evolution of bcc and fcc metals subjected to equal channel angular extrusion [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering, 2006. - 126-139 : Vol. 415.

A.Laurino Utilisation de l'aluminium et de ses alliages dans le câblage électrique automobile [Ouvrage]. - [s.l.] : Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2012.

A.T. English G.Y. Chin On The Variation of Wire Texture with stacking fault energy in f.c.c. metals and alloys [Revue]. - [s.l.] : Acta Metallurgica, 1965. - 1013 : Vol. 13.

- B -

B. Adamczyk-Cieslak J. Mizera, K. J. Kurzydowski Microstructures in the 6060 aluminium alloy after various severe plastic deformation treatments. [Revue]. - [s.l.] : Mater. Charact., 2011. - 327-332 : Vol. 62.

B. Bay N. Hansen, D.A. Hugues, D. Kuhlman-Wilsdorf Evolution of F.C.C. Deformation Structures In Polyslip [Revue]. - [s.l.] : Acta Metallurgica and Materialia, 1992. - 205-219 : Vol. 40.

B. Sundmam I. Ohnuma, N. Dupin, U.R. Kattner and S.G. Fries An assessment of the entire Al-Fe system including D03 ordering [Revue]. - [s.l.] : Acta Materialia, 2009. - 2896-2908 : Vol. 57.

B. Zaid D. Saidi, A. Benzaid, S. Hadji Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2008. - 1841-1847 : Vol. 50.

- C -

C. Blanc N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier Galvanic coupling between copper and aluminum in a thin-layer cell [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2010. - 991-995 : Vol. 52.

C. Gabrielli M. Keddam, N. Portail, P. Rousseau, H. Takenouti, V. Vivier Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigations of a Microelectrode Behavior in a Thin-Layer Cell: Experimental and Theoretical Studies [Revue]. - [s.l.] : J. Phys. Chem., 2006. - 20478-20485 : Vol. 110.

C. Luo X. Zhou, G.E. Thompson, A.E. Hughes Observations of intergranular corrosion in AA2024-T351: The influence of grain stored energy [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2012. - 35-44 : Vol. 61.

C.M. Allen K.AQ. O'Reilly, B. Cantor, P.V. Evans Intermetallic phase selection in 1xxx Al alloys [Revue]. - [s.l.] : Progress in Materials Science, 1998. - 89-170 : Vol. 43.

- D -

D.A. Hugues N. Hansen Microstructural evolution in nickel during rolling and torsion [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Technology, 1991. - 544-553 : Vol. 7.

D.N. Lee Y.H. Chung, M.C. Shin Preferred Orientation In Extruded Aluminum Alloy Rod [Revue]. - [s.l.] : Scripta Metallurgica, 1983. - 339-342 : Vol. 17.

Develay R. Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés. - [s.l.] : Techniques de l'Ingénieur, 1992.

- E -

E. Bardal R. Johnsen, O. Gartland Per Prediction of Galvanic Corrosion Rates and Distribution by Means of Calculation and Experimental Models [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1984. - 628-633 : Vol. 40.

E. Bayet F. Huet, M. Keddou, K. Ogle, H. Takenouti A Novel Way of Measuring Local Electrochemical Impedance using A Single Vibrating Probe [Revue]. - [s.l.] : Journal of Electrochemical Society, 1997. - 4 : Vol. 144.

E.A. El-Danaf M.S. Solimana, A.A. Almajid Effect of deformation path change on plastic response and texture evolution for 1050 Al pre-deformed by ECAP and subsequently plane strain compressed [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering, 2010. - 2547-2558 : Vol. 527.

El-Danaf E.A. Mechanical properties, microstructure and texture of single pass equal channel angular pressed 1050, 5083, 6082 and 7010 aluminum alloys with different dies [Revue]. - [s.l.] : Materials and Design, 2011. - 3838-3853 : Vol. 32.

- F -

F. Vitse S. Nesic, Y. Gunaltun, D. Larrey, P. Duchet-Suchaux Mechanistic Model for Prediction of Top-of-the-Line Corrosion Risk [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2003. - 1075-7087 : Vol. 59.

Fontaine G. Contribution à l'étude de la propagation des fautes d'empilement dans les métaux cubiques à faces centrées [Revue]. - [s.l.] : Journal de Physique, 1966. - 201 : Vol. 27.

- G -

G.I. Rosen D.J Jensen, D.A. Hugues, N. Hansen Microstructure and local crystallography of cold-rolled aluminum [Revue]. - [s.l.] : Acta metall. mater., 1995. - 7 : Vol. 43.

- H -

H.J. Shin H.T. Joeng, D.N. Lee Deformation and annealing textures of silver wires [Revue]. - [s.l.] : Mater Science Engineering, 2000. - 244-253 : Vol. A279.

Hall E.O. The Deformation and Ageing of Mild Steel [Revue]. - [s.l.] : Proc.Phys.Soc Lond., 1951. - 747 : Vol. 64.

Hansen N. Deformation Microstructures [Revue]. - [s.l.] : Scripta Metallurgica and Materialia, 1992. - 1447-1452 : Vol. 27.

- I -

I. Bakos S. Szabo Corrosion behaviour of aluminium in copper containing environment [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2008. - 200-205 : Vol. 50.

I.L. Dillamore W.T.Roberts Rolling Textures In F.C.C. And B.C.C Metals [Revue]. - [s.l.] : Acta Metallurgica, 1965. - 22 : Vol. 10.

- J -

J.-B. Jorcin C. Blanc, N. Pébère, B. tribollet, V. Vivier Galvanic Coupling Between Pure Copper and Pure Aluminum [Revue]. - [s.l.] : J. Electrochemical Society, 2008. - C46-C51 : Vol. 155.

J.B. Jorcin E. Aragon, C. Merlatti, N. Pébère Delaminated areas beneath organic coating: A local electrochemical impedance approach [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2006. - 1779 : Vol. 48.

J.G. Brunner N. Birbilis, K.D. Ralston, S. Virtanen Impact of ultrafine-grained microstructure on the corrosion of aluminium alloy AA2024 [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2012. - 209-214 : Vol. 57.

J.J. Perdomo I. Song Chemical and electrochemical conditions on steel under disbonded coatings : the effect of applied potential, solution resistivity, crevice thickness and holiday size [Revue]. - [s.l.] : Corrosion science, 2000. - 1389-1415 : Vol. 42.

J.J. Perdomo I. Song Chemical and electrochemical conditions on steel under disbonded coatings: the effect of applied potential, solution resistivity, crevice thickness and holiday size [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2000. - 1389-1415 : Vol. 42.

J.O. Park C.H. Paik and R.C. Alkire Scanning Microsensors for measurement of local pH distributions at the microscale [Revue]. - [s.l.] : Journal of the Electrochemical Society, 1996. - L174-L176 : Vol. 143.

J.O. Park C.H. Paik, Y.H. Huang, R.C. Alkire Influence of Fe-Rich Intermetallic Inclusions on Pit Initiation on Aluminum Alloys in Aerated NaCl [Revue]. - [s.l.] : Journal of The Electrochemical Society, 1999. - 517-523 : Vol. 146.

J.P. Hou Q. Wang, H.J. Yang, X.M. Wu, C.H. Li, X.W. Li, Z.F. Zhang Microstructure evolution and strengthening mechanisms of cold-drawn commercially pure aluminum wire [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering, 2015. - 103-106 : Vol. 639.

Jun Xu Weizhen Chen Behavior of wire in parallel wire stayed cable under general corrosion effects [Revue]. - [s.l.] : Journal of Constructional Steel Research, 2013. - 40-47 : Vol. 85.

- K -

K. Yoshida K. Doi Improvement of ductility of aluminum wire for automotive wiring harness by alternate drawing [Revue]. - [s.l.] : Procedia Engineering, 2014. - 706-711 : Vol. 81.

K.D. Ralston D. Fabijanic, N. Birbilis Effect of grain size on corrosion of high purity aluminum [Revue]. - [s.l.] : Electrochimica Acta, 2011. - 1729-1736 : Vol. 56.

K.V. Kutniy I.I. Papirov, M.A. Tikhonovsky, A.I. Pikalov, S.V. Sivtsov, L.A. Pirozhenko, V.S. Shokurov, V.A. Shkuropatenko Influence of grain size on mechanical and corrosion properties of magnesium alloy for medical implants [Revue]. - [s.l.] : Mat.-wiss. u. Werkstofftech, 2009. - 4 : Vol. 40.

Kadri A. Etude électrochimique des processus de corrosion d'un alliage Fe-36Ni sous des couches minces d'électrolyte, à l'air libre ou en situation de confinement [Rapport]. - [s.l.] : Thèse de doctorant de l'Université Paris VI, 1986.

Koch S. Al for wire harnesses in automotive industry [Revue]. - [s.l.] : BHM, 2007. - Vol. 152.

Krüger U. Friction, Explosive and Ultrasonic Welding Processes of Aluminum [Revue]. - [s.l.] : Training in Aluminum Application Technologies, 1994. - 38-41 : Vol. 4400.

- M -

M. Cabibbo E. Evangelista, M. Vedani Influence of severe plastic deformations on secondary phase precipitation in a 6082 Al-Mg-Si alloy [Revue]. - [s.l.] : Metall. Mater. Trans., 2005. - 1353-1364 : Vol. A36A.

M. Hatherly A.S. Malin Deformation of copper and low stacking-fault energy, copperbase alloys [Revue]. - [s.l.] : Metals Technology, 1979. - 308-3019 : Vol. 6.

M. J. Marcinkowski N. Brown Theory and direct observation of dislocations in the Fe₃Al superlattices [Revue]. - [s.l.] : Acta Metallurgica, 1961. - 1013 : Vol. 9.

M. Murayama Z. Horita, K. Hono Microstructure of two-phase Al 1.7 at% Cu alloy deformed by Equal Channel Angular Pressing. [Revue]. - [s.l.] : Acta Mater., 2001. - 21-29 : Vol. 49.

M. Stratmann H. Streckel, K. T. Kim, S. Crockett, Corros. Sci. 30, 715, (1990). On The Atmospheric Corrosion of Metals which are covered with thin electrolyte layers-III. [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1990. - 715-734 : Vol. 30.

M. Yamashita H. Nagano, R. A. Oriani, Corros. Sci. 9, pp. 1447-1453, (1998). Dependence of Corrosion Potential and Corrosion Rate of a low-alloy steel upon depth of aqueous solution [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1998. - 1447-1453 : Vol. 40.

M.A. Abdulstaar E.A. El-Danaf, N.S. Waluyo, L. Wagner Severe plastic deformation of commercial purity aluminum by rotary swaging : Microstructure evolution and mechanical properties [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering, 2013. - 351-358 : Vol. A565.

M.G.A. Khedr A.M.S. Lashien Corrosion Behavior of Aluminum in the Presence of Accelerating Metal Cations and Inhibition [Revue]. - [s.l.] : Journal of Electrochemistry Society, 1989. - 4 : Vol. 136.

M.G.A. Khedr A.M.S. Lashien The role of metal cations in the corrosion and corrosion inhibition of aluminum in aqueous solutions [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1992. - 137-151 : Vol. 33.

M.-K. Chunga Y.-S. Choi, J.-G. Kima, Y.-M. Kimb, J.-C. Lee Effect of the number of ECAP pass time on the electrochemical properties of 1050 Al alloys [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering, 2004. - 382-391 : Vol. 366.

Macdonald D.D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy [Revue]. - [s.l.] : Electrochimica Acta, 2006. - 1376-1388 : Vol. 51.

Mahmoud T.S. Effect of friction stir processing on electrical conductivity and corrosion resistance of AA6063-T6 Al alloy [Revue]. - [s.l.] : Journal of Mechanical Engineering Science, 2008. - 1117 : Vol. 222.

- N -

Norme EN1715 Aluminium et alliages d'aluminium. Fil machine [Ouvrage].

Norme EN515 Aluminium et alliages d'aluminium. Produits corroyés. Désignation des états métallurgiques. - 1993.

- O -

O. Seri M. Imaizumi The dissolution of FeAl₃ Intermetallic compound and deposition on aluminum in AlCl₃ solution [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1990. - 1121-1133 : Vol. 30.

O.Seri The effect of NaCl concentration on the corrosion behavior of aluminum containing iron [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1994. - 1789-1803 : Vol. 36.

O.V. Mishin A. Godfrey, D. Juul Jensen, N. Hansen Recovery and recrystallization in commercial purity aluminum cold rolled to an ultrahigh strain [Revue]. - [s.l.] : Acta Materialia, 2013. - 5354-5364 : Vol. 61.

- P -

P. De Lima-Neto J. P. Farias, L. F. G. Herculano, H. C. De Miranda, Determination of the sensitized zone extension in welded AISI 304 stainless steel using non-destructive electrochemical techniques [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2008. - 1149-1155 : Vol. 50.

P. Osuch T. Knych, B. Smyrak, A. Mamala Analysis of the technology for manufacturing heat-treatable AlMgSi alloy wire rod, in terms of physical phenomena that affect the structure and properties [Revue]. - [s.l.] : Materials Science Forum, 2011. - 149-152 : Vol. 690.

P.B. Prangnell J.S. Hayes, J.R. Bowen, P.J. Apps, P.S. Bate Continuous recrystallisation of lamellar deformation structures produced by severe deformation [Revue]. - [s.l.] : Acta Materialia, 2004. - 3193-3206 : Vol. 52.

- Q -

Q. Liu D.J. Jensen, N. Hansen Effect of grain orientation on deformation structure in cold-rolled polycrystalline aluminum [Revue]. - [s.l.] : Acta materialia, 1998. - 16 : Vol. 46.

Q. Liu X. Huang, D.J. Lloyd, N. Hansen Microstructure and strength of commercial purity aluminium AA1200 cold-rolled to large strains [Revue]. - [s.l.] : Acta Materialia, 2002. - 3789-3802 : Vol. 50.

- R -

R. Oltra B. Malki, F. Rechou Influence of aeration on the localized trenching on aluminum alloys [Revue]. - [s.l.] : Electrochimica Acta, 2010. - 4536-4542 : Vol. 55.

R. Rambat A.J. Davenport, G.M. Scamans and A. Afseth Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminum [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2006. - 3455-3471 : Vol. 48.

R. S. Lillard P. J. Moran, H. S. Isaacs A Novel Method for Generating Quantitative Local Electrochemical Impedance Spectroscopy [Revue]. - [s.l.] : Journal of Electrochemical Society, 1992. - 1007 : Vol. 139.

Reboul M. Corrosion des alliages d'aluminium [Revue]. - [s.l.] : Techniques de l'Ingénieur, 2005.

Remita E. Etude de la corrosion d'un acier faiblement allié en milieu confiné contenant du CO₂ dissous. - [s.l.] : Thèse de doctorant de l'Université Paris VI, 2007.

- S -

S. Chanel N. Pébère An investigation on the corrosion of brass-coated steel cords for tyres by electrochemical techniques [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2001. - 413-427 : Vol. 43.

S. Szunerits D.R. Walt Aluminum Surface Corrosion and the Mechanism of Inhibitors Using pH and Metal Ion Selective Imaging Fiber Bundles [Revue]. - [s.l.] : Analytical Chemistry, 2002. - 4 : Vol. 74.

S.H. Kim U. Erb, K.T. Aust Grain Boundary Character distribution and intergranular corrosion behavior in high purity aluminum [Revue]. - [s.l.] : Scripta mater., 2001. - 835-839 : Vol. 44.

S.H. Zhang S.B. Lyon Anodic processes on iron covered by thin, dilute electrolyte layers (I)-anodic polarisation [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1994. - 1289-1307 : Vol. 36.

S.P. White G.J. Weir, N.J. Laycock Calculating chemical concentrations during the initiation of crevice corrosion [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 200. - 605-629 : Vol. 42.

- T -

T. Knych P. Uliasz, M. Piwowarska-Uliasz Comparative Studies of Continuously Cast Semi-finished Al Grade EN AW 1370 [Revue]. - [s.l.] : Archives of Foundry Engineering, 2013. - 65-69 : Vol. 13.

T. Yamasaki H. Miyamoto, T. Mimaki, A. Vinogradov, S. Hashimoto Stress corrosion cracking susceptibility of ultra-fine grain copper produced by equal-channel angular pressing [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering, 2001. - 122-128 : Vol. 318.

Tréfil'Alu SASA Certificat de contrôle qualité Rio Tinto Alcan [Rapport].

- U -

U. Chakkingal A.B. Suriadi, P.F. Thomson The development of microstructure and the influence of process route during equal channel angular drawing of pure aluminum [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering, 1999. - 241-249 : Vol. 266.

- V -

Vargel C. Propriétés générales de l'aluminium et de ses alliages [Revue]. - [s.l.] : Techniques de l'Ingénieur, 2005.

- W -

W.R. Osorio C.M. Freire, A. Garcia The role of macrostructural morphology and grain size on the corrosion resistance of Zn and Al castings [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering, 2005. - 22-32 : Vol. 402.

- Y -

Y. Ishikawa S. Kawakami Effects of Salt Corrosion on the Adhesion of Brass Plated Steel Cord to Rubber [Revue]. - [s.l.] : Rubber Chemistry and Technology, 1986. - Vol. 59.

Y. Yamano T. Hosokawa Development of aluminum wiring harness [Revue]. - [s.l.] : SEI Technical Review, 2011. - 73.

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Figure I - 1. (a) Vue d'ensemble du système de câblage électrique d'un véhicule. (b) câble électrique automobile. (c) faisceau électrique automobile.....	10
Figure I - 2. Photographie d'un assemblage électrique.....	12
Figure I - 3. Schéma du principe de soudage par ultrasons.....	12
Figure I - 4. Schéma d'un sertissage de câble.....	13
Figure I - 5. Sertissage par impulsion magnétique d'un câble et d'une cosse.....	13
Figure I - 6. (a) Schéma du mécanisme de corrosion d'un assemblage Al-Cu. (b) Observation de l'endommagement en corrosion d'un assemblage câble Al-connectique Cu après exposition à une solution d'eau de mer à 5% dans des conditions de températures et d'humidité spécifiques (Y. Yamano, 2011).	15
Figure I - 7. Corrosion d'un fil dans un câble en fonction de sa position à l'intérieur du câble.....	16
Figure I - 8. Test de propagation de la corrosion dans un câble. (a) Encre rouge à la surface du câble. (b) Infiltration de l'encre rouge à l'intérieur du câble.....	16
Figure I - 9. Variation des caractéristiques mécaniques et électriques en fonction de la température des traitements thermiques pour un alliage 1370 (Develay, 1992)	22
Figure I - 10. Composition chimique des composés binaires et ternaires (B. Sundman, 2009).....	22
Figure I - 11. Solubilité du fer dans l'aluminium (B. Sundman, 2009).....	23
Figure I - 12. Mise en forme des fils fins en alliage d'aluminium AA1370.....	24
Figure I - 13. Blocs de cellules et murs denses de dislocations (B. Bay, 1992).	25
Figure I - 14. (a) Image MET d'une structure de blocs de cellule dans un grain d'un échantillon laminé prélevé dans le sens longitudinal. (b) Le schéma montre les joints des blocs de cellules et les joints de cellules ordinaires. Les angles de désorientation autour des joints des blocs de cellules sont indiqués sur le schéma (Q. Liu, 1998).....	25
Figure I - 15. Densité d'orientation $f(g)$ pour les principales orientations de texture après laminage, pour un échantillon recuit (A05) et pour des échantillons ayant subi un procédé de déformation SPD dit ECAP avec différents nombres de passes (1 passe = E105, 2 passes = E205, 4 passes = E405, 8 passes = E805, 12 passes = E1205 et 16 passes = E1605) (E.A. El-Danaf, 2010).....	26
Figure I - 16. Cartographie d'orientation EBSD montrant l'évolution de la structure des grains en fonction de la température pour un alliage d'aluminium Al-0,13%Mg durant un recuit de 1h à (a) 100°C, (b) 125°C, (c) 150°C, (d) 175°C, (e) 200°C et (f) 300°C. Les joints de grains et les sous joints de grains sont respectivement représentés par des lignes noires et blanches (P.B. Prangnell, 2004).	27
Figure I - 17. Evolution de la dureté en fonction du taux de déformation pour un alliage AA1050 (M.A. Abdulstaar, 2013).	28
Figure I - 18. Diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau à 25°C	31
Figure I - 19. Composés Al_3Fe disposés le long d'un joint de grains (B. Sundman, 2009).	32
Figure I - 20. Vue en coupe métallographique de la pénétration des piqûres dans les échantillons après polarisation suivants différentes orientations et pour des traitements thermomécaniques différents : (a) orientation L-ST sans traitements, (b) après un traitement ECAP-1 passe et (c) après un traitement ECAP-4 passes (J.G. Brunner, 2012)	34
Figure I - 21. Microstructure d'un aluminium pur (a) avant un essai de corrosion et attaqué au fluorure d'hydrogène pendant une minute et (b) après 24 h d'immersion dans une solution de chlorure d'hydrogène (S.H. Kim, 2001)	36
Figure I - 22. Schéma de diffusion en couche mince d'électrolyte.....	37
Figure I - 23. (a) Représentation schématique de l'expérience réalisée dans une goutte d'eau, (b) Variation du pH au centre et au bord d'une goutte d'eau pur déposée sur un alliage 2024 (R. Oltra, 2010).	38
Figure I - 24. Variations du potentiel de corrosion d'une électrode en Al et d'une électrode en Cu de même surface dans la même solution (a) Na_2SO_4 0,1M (b) Na_2SO_4 0,1M + NaCl 0,01M (c) Na_2SO_4 0,1M + NaCl 0,1M. Connexion des deux électrodes à $t = 30$ min.	40
Figure I - 25. (a) Schéma du couplage entre une électrode de cuivre et une électrode d'aluminium, (b) cartographie de fluorescence de l'électrode d'aluminium (S. Szunerits, 2002)..	40

Figure I - 26. Représentation schématique du couple Al pur/Cu pur (J.-B. Jorcin, 2008).	41
Figure I - 27. Interface Al/Cu (a) avant l'immersion et (b) après 24 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (J.-B. Jorcin, 2008)	41
Figure I - 28. Cellule à couche mince formée par une microélectrode de Al-Pt et une électrode de Cu (C. Blanc, 2010).	42
Tableau I - 1. Liste des fluides rencontrés dans un véhicule	14
Tableau I - 2. Les familles d'alliages d'aluminium (Reboul, 2005)	19
Tableau I - 3. Nomenclature des états métallurgiques des alliages à durcissement par écrouissage-partie I (NormeEN515, 1993)	20
Tableau I - 4. Nomenclature des états métallurgiques des alliages à durcissement par écrouissage – partie 2 (NormeEN515, 1993)	20
Tableau I - 5. Propriétés mécaniques et électriques de l'aluminium dans différents états métallurgiques (NormeEN1715)	21
Tableau I - 6. Influence de l'écrouissage et du recuit sur les propriétés mécaniques de l'alliage AA1370 (Tréfil'Alu)	24
Tableau I - 7. Potentiels de corrosion de métaux et alliages mesurés dans l'eau de mer à 25°C.	39

**CHAPITRE II. INFLUENCE DU PROCEDE
DE MISE EN FORME SUR LES
CARACTERISTIQUES DE L'ALLIAGE
AA1370**

CHAPITRE II. INFLUENCE DU PROCEDE DE MISE EN FORME SUR LES CARACTERISTIQUES DE L'ALLIAGE AA1370

1	Techniques expérimentales	56
1.1	Techniques de microscopie et de caractérisation microstructurale	56
a.	La microscopie optique (MO)	56
b.	La microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse dispersive en énergies de rayons X (MEB/EDS)	57
c.	La microscopie électronique à balayage avec faisceau d'ions focalisés (MEB/FIB)	57
d.	La microscopie électronique à balayage couplée à une analyse par diffraction d'électrons rétrodiffusés (MEB/EBSD)	58
e.	La microscopie électronique en transmission (MET)	59
f.	Composition chimique	59
1.2	Essais mécaniques	60
a.	Traction	60
b.	Dureté	60
1.3	Essais électrochimiques	61
a.	Matériel et solutions	61
b.	La chronopotentiométrie	62
c.	La voltampérométrie	62
2	Matériau d'étude : microstructure et propriétés mécaniques	63
2.1	Composition de l'alliage d'étude	63
2.2	Etat de précipitation	64
2.3	Textures morphologique et cristallographique	66
2.4	Taille de grain et caractérisation des interfaces	68
2.5	Désorientation interne	72
2.6	Corrélation microstructure / propriétés mécaniques	75
3	Comportement en corrosion de l'alliage AA1370	77
3.1	Première approche du comportement en corrosion de l'alliage AA1370	77
a.	Essais électrochimiques	77
b.	Morphologie de l'endommagement en corrosion	78
3.2	Influence du procédé de mise en forme sur le comportement en corrosion de l'alliage	79
a.	Questions préliminaires	79
b.	Couplage microstructure/environnement/corrosion	80
4	Discussion : identification des paramètres microstructuraux critiques vis-a-vis de la corrosion	85
5	Conclusion générale du chapitre II	87
6	Références	88
	Liste des figures et des tableaux	95

Au cours de la fabrication des câbles, et en particulier lors de la mise en forme des fils fins, la matière va subir de nombreuses transformations thermomécaniques qui vont modifier sa microstructure et par conséquent ses propriétés mécaniques et son comportement en corrosion. Dans la démarche de substitution du cuivre par l'alliage AA1370 au sein du câblage automobile, il apparaît ainsi nécessaire d'identifier les caractéristiques microstructurales et le comportement en corrosion de l'alliage d'aluminium après tréfilage.

Le premier chapitre de ce manuscrit a permis de recenser de nombreux travaux portant sur l'influence des traitements thermomécaniques sur le comportement en corrosion des alliages d'aluminium. Concernant l'alliage d'étude, le tréfilage peut engendrer une fragmentation des précipités intermétalliques grossiers, ce qui favorise la corrosion par piqûre en multipliant les sites d'initiation de piqûres ((M. Cabibbo, 2005), (M. Murayama, 2001), (B. Adamczyk-Cieslak, 2011), (J.G. Brunner, 2012)). De plus, l'ensemble du procédé de mise en forme de fil fin génère également des évolutions d'autres paramètres microstructuraux tels que la morphologie des grains, les caractéristiques des interfaces et la densité de dislocations ((O.V. Mishin, 2013), (G.I. Rosen, 1995), (U. Chakkingal, 1999), (O.V. Mishin, 2013)). La prise en compte de ces évolutions microstructurales au cours du procédé de mise en forme a permis à plusieurs auteurs d'expliquer le comportement en corrosion des alliages d'aluminium ayant subi une déformation plastique sévère ((J.G. Brunner, 2012), (K.D. Ralston, 2011), (K.D. Ralston, 2010), (S.H. Kim, 2001), (C. Luo, 2012), (Mahmoud, 2008), (W.R. Osorio, 2005), (K.V. Kutniy, 2009)). Néanmoins, la synthèse bibliographique de ces travaux a mis en évidence la difficulté d'établir une relation précise entre ces différents paramètres métallurgiques et la résistance à la corrosion d'un alliage.

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier le comportement en corrosion de l'alliage AA1370 pour différents états métallurgiques correspondant aux différentes étapes du procédé de mise en forme de fils fins. Pour rappel, en accord avec ce qui est indiqué dans le chapitre I, les états métallurgiques qui seront considérés dans cette étude correspondent à l'ébauche initiale de diamètre 9,5 mm, à un fil de diamètre intermédiaire 1,34 mm, à un fil de diamètre final 0,52 mm obtenu juste après tréfilage et enfin à ce même fil de diamètre 0,52 mm après recuit de 4 h à 270°C. Pour tous ces états métallurgiques, la taille et la distribution des particules riches en fer seront considérées. De plus, une attention particulière sera portée sur les paramètres microstructuraux à l'échelle du polycristal : ceci signifie que l'orientation cristallographique et la taille des grains, la nature des interfaces et la désorientation interne des grains seront considérées comme d'éventuels paramètres métallurgiques influençant la sensibilité à la corrosion de l'alliage AA1370. Pour étudier l'influence de ces paramètres microstructuraux sur le comportement en corrosion de l'alliage, la mise en œuvre de différentes techniques expérimentales (microscopie, caractérisation des propriétés mécaniques et électrochimiques) est nécessaire ; la plupart de ces techniques ont été répertoriées dans la première partie de ce chapitre. La microstructure et les propriétés mécaniques des différents états métallurgiques de l'alliage sont décrites dans la deuxième partie de ce chapitre. Enfin, en troisième partie, l'étude du comportement en corrosion de l'alliage AA1370 en fonction de son état métallurgique permettra d'ouvrir la discussion sur l'impact de l'évolution de certains paramètres microstructuraux au cours du procédé de mise en forme sur le comportement en corrosion du matériau.

1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1.1 Techniques de microscopie et de caractérisation microstructurale

La synthèse bibliographique a permis de mettre en évidence l'influence de la microstructure de l'alliage AA1370 sur son comportement électrochimique. Une étude approfondie de la microstructure de l'alliage d'étude est donc nécessaire pour comprendre le rôle majeur de certains paramètres microstructuraux sur son comportement en corrosion. Différentes techniques de microscopie ont donc été utilisées.

a. La microscopie optique (MO)

L'objectif est d'analyser l'état de surface du matériau après polissage, ainsi que d'observer les échantillons avant et après chaque essai de corrosion, afin de caractériser les différents défauts de corrosion localisée. Ainsi, avant chaque essai de corrosion, les échantillons sont polis mécaniquement avec des papiers de carbure de silicium (SiC) de grades décroissants : P1200 et P2400. Après avoir été nettoyés à l'eau distillée, ils sont polis à la pâte diamantée, aux grades successifs 6 μm , 3 μm et 1 μm sur draps durs. Les surfaces ainsi obtenues sont dites « polies miroir ». Le lubrifiant à toutes les étapes du polissage est l'eau.

Les paramètres de polissage mécanique graduel jusqu'au polissage dit « miroir » sont regroupés dans le Tableau II - 1.

Papier	SiC	SiC	MD-Dur	MD-Dur	MD-Nap
Grade	1200	2400	Diamant 6 μm	Diamant 3 μm	Diamant 1 μm
Remarque	Force appliquée limitée pour ne pas incruster de particules de silicium				
	2 min	2 min	5 min	5 min	5 min
Automatique	300 t/min 20 N	300 t/min 20 N	150 t/min 20 N	150 t/min 20 N	150 t/min 20 N

Tableau II - 1. Paramètres de polissage

Ces étapes sont réalisées la plupart du temps manuellement avec une vitesse de polissage de 300 t/min. Une attention particulière est apportée à la force appliquée lors des étapes de polissage SiC, pour éviter l'incrustation de carbure de silicium dans l'alliage (faible dureté des alliages d'aluminium de la série 1xxx). Dans le cas d'un polissage automatique, les paramètres utilisés sont décrits dans la dernière ligne du Tableau II - 1. Après les essais de corrosion, les observations des défauts au microscope optique ne nécessitent aucune préparation.

Une deuxième étape de préparation a été utilisée pour révéler la microstructure par attaque chimique. La solution d'attaque, qui s'est avérée utile afin de révéler les différents aspects de la microstructure, est décrite dans le Tableau II - 2. Pour des microstructures constituées de grains relativement gros, cette attaque métallographique au réactif de Keller a été effectuée sur les échantillons polis miroir afin de révéler la morphologie des grains au microscope optique. Pour les microstructures plus fines, cette attaque s'est révélée inefficace.

Nom de l'attaque	Keller
Composition	1 mL HF à 40% massique 1,5 mL HCl à 35% massique 2,5 mL HNO ₃ à 68% massique 95 mL H ₂ O
Temps	1 min
Aspects de la microstructure révélés	Morphologie et taille des grains

Tableau II - 2. Paramètres d'attaque chimique

Les deux microscopes optiques, qui ont permis de réaliser des micrographies de la surface de l'échantillon dans le cadre de ce travail sont :

- Le microscope OlympusPMG3, muni d'un appareil photographique Nikon.
- Le microscope Versamett-2 Union 7636.

Les images obtenues ont pu être analysées et traitées à l'aide du logiciel de traitement d'images ImageJ.

- b. La microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse dispersive en énergies de rayons X (MEB/EDS)

La microscopie électronique à balayage (MEB) (ou « Scanning Electron Microscopy » (SEM)) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Cette technique, basée sur l'interaction entre les électrons et la matière, permet d'obtenir des images de haute résolution en utilisant un faisceau fin d'électrons primaires qui balaie la surface observée. Différentes interactions des électrons primaires avec l'échantillon sont considérées lors d'une observation au MEB. Des électrons secondaires et rétrodiffusés sont produits et analysés par des détecteurs. Ainsi la topographie et la différence de composition chimique à la surface de l'échantillon sont visualisées. Le MEB utilisé durant cette étude est un appareil de type LEO-435-VP. Il est équipé d'un système de microanalyse chimique EDS (Energy Dispersion Spectroscopy) qui analyse l'énergie des photons X émis par l'échantillon. La tension d'accélération utilisée pour ces observations et analyses est de 15 kV.

Pour cette technique de caractérisation microstructurale, les échantillons ont été enrobés dans une résine époxy puis ont subi la même préparation de surface que celle décrite dans le paragraphe précédent. Ils ont ensuite été métallisés en déposant une couche d'argent afin d'assurer un bon contact électrique pour les observations.

Cette technique a ainsi permis l'analyse de la composition chimique des précipités les plus grossiers des matériaux d'étude. La densité surfacique des précipités intermétalliques grossiers a également été déterminée pour chaque état métallurgique par analyse des micrographies MEB avec le logiciel ImageJ.

- c. La microscopie électronique à balayage avec faisceau d'ions focalisés (MEB/FIB)

Des échantillons de 2 mm d'épaisseur ont été préparés en suivant la même préparation de surface que celle décrite précédemment afin d'être observés à l'aide d'un microscope à double faisceau de modèle MEB/FIB HELIOS 600i-EDS. Cet appareil est composé de deux canons : un canon à électrons, permettant d'imager la surface selon le même principe qu'un microscope électronique à balayage, et un second canon qui émet un faisceau d'ions Ga capable d'arracher les atomes de l'échantillon. Un dépôt de Platine est réalisé « in situ » sur la surface de l'échantillon avant d'en extraire une section transverse afin de protéger sa surface des ions gallium. Le positionnement précis du faisceau d'ions Ga rend possible la réalisation par érosion d'une coupe transverse à l'intérieur de l'échantillon.

Cette technique permet de caractériser la microstructure des échantillons en extrême surface en utilisant, une fois la section transverse réalisée, le canon à électrons.

d. La microscopie électronique à balayage couplée à une analyse par diffraction d'électrons rétrodiffusés (MEB/EBSD)

Une technique supplémentaire, la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD), a été utilisée afin de caractériser la texture cristallographique, la nature et la densité des interfaces, ainsi que la désorientation interne au sein du matériau dans les différents états métallurgiques étudiés. La reconstruction de la microstructure est fondée sur l'indexation de diagrammes de Kikuchi. Ces analyses ont été réalisées pour partie à l'ENIT, avec l'aide de J. Alexis, et pour une autre partie dans les locaux de l'UMS R. Castaing, avec l'aide de C. Josse.

Les analyses EBSD ont nécessité une préparation spécifique du matériau, privilégiant un polissage très doux pour limiter la profondeur de l'écaillage de surface. La préparation des échantillons consiste, dans un premier temps, à un polissage mécanique dont les paramètres sont identiques à ceux présentés dans le Tableau II - 1. Dans un second temps, la préparation des échantillons nécessite soit une attaque chimique, soit une finalisation par polissage ionique. En effet, l'écaillage de la surface du matériau est difficilement évitable, du fait de la faible dureté de l'alliage. Ainsi pour l'ébauche – barreau de diamètre 9,5 mm - l'échantillon a subi une attaque au réactif de Keller durant 2 min afin d'éliminer la surface écaillée lors du polissage mécanique. Pour les échantillons très écaillés par le procédé de mise en forme, tels que les fils fins de diamètre 0,52 mm, une attaque chimique ou un polissage électrolytique ne suffit pas pour enlever la couche écaillée en surface. Les surfaces analysées des fils fins ont été obtenues par polissage ionique dit cross section polisher (modèle JEOL SM 09010) durant 6 h à 6 keV. Pour chaque échantillon, les mesures ont été effectuées dans le sens longitudinal (SL), plan parallèle à l'axe du fil, et dans le sens transverse (ST), plan perpendiculaire à l'axe du fil.

Les analyses EBSD ont été effectuées à l'aide de deux appareils de microscopie électronique à balayage à effet de champ :

- Le modèle JEOL 7000F équipé d'une caméra Nordlys II F+, sous une tension d'accélération de 15 kV.
- Le modèle JEOL JSM 7100F équipé d'une caméra Nordlys Nano EBSD (système Oxford Instrument HKL EBSD), sous une tension d'accélération de 20 kV et un faisceau de courant incident de 12,5 nA

Les données relatives à l'orientation cristallographique ont été traitées à l'aide du logiciel Oxford Channel 5.

Pour chaque échantillon, une large zone (autour de 1 ou 1/10 mm²) est analysée en utilisant un pas de 0,3 µm et une vitesse d'acquisition de 43,9 scans par milliseconde. Ces analyses à faible grossissement ont été choisies pour réaliser des cartographies d'orientation et de texture représentatives de l'ensemble de l'échantillon.

Des cartographies plus fines de la microstructure ont été réalisées sur une surface de 80 x 80 µm², avec un pas de 0,05 µm. Ces analyses ont été utilisées pour étudier la structure des grains et les désorientations locales. Un joint de grain a été défini comme une interface entre deux entités (grains) ayant une désorientation supérieure à 15°. Cette valeur de désorientation a été choisie d'après les données de la littérature correspondant aux aluminiums purs (M. Winning, 2005). Pour définir un sous-joint de grains, la valeur de désorientation doit être comprise entre 2° et 15°. Les grains sont définis comme des surfaces entourées par des joints de grains. Tous les grains constitués de moins de 3 pixels ont été automatiquement supprimés de la cartographie avant le traitement des données. La taille des grains a été calculée à partir de l'aire des grains mesurée.

Afin de déterminer la densité surfacique d'interface pour chaque échantillon, les deux cartographies d'interfaces effectuées sur une aire de 80 x 80 µm² (respectivement la cartographie de sous-joints de grains et celle de joints de grains) sont traitées avec le logiciel ImageJ. L'image binaire de chaque cartographie est affinée afin de réduire l'épaisseur des interfaces à un pixel, puis la fraction surfacique des interfaces est calculée et permet d'obtenir la densité surfacique de sous-joints de grains et de joints de grains pour chaque échantillon.

Pour quantifier la désorientation au sein d'un grain, la désorientation interne et la désorientation locale ont été déterminées sur la même zone de 80 x 80 µm². La désorientation interne correspond à la moyenne des désorientations entre chaque pixel à l'intérieur d'un grain et la désorientation moyenne du grain : elle est classiquement appelée « Grain Orientation Spread ». La désorientation locale correspond à la moyenne des désorientations entre un pixel et ses six pixels voisins : elle est classiquement appelée « Kernel Average Misorientation ».

e. La microscopie électronique en transmission (MET)

Le microscope électronique en transmission (MET) permet d'obtenir une image de l'échantillon à partir d'une lame mince traversée par des électrons rapides. Ces électrons sont générés par un canon à électrons et focalisés sur l'objet à analyser. Grâce au mode diffraction, le réseau et le système cristallin de l'échantillon peuvent être également caractérisés en faisant diffracter le faisceau selon les plans cristallins. Il s'agit d'une technique de caractérisation adaptée à l'observation des défauts de structures telles que les dislocations, non observables au MEB.

Le MET utilisé ici est un modèle JEOL-JEM-2010, équipé d'un détecteur EDS permettant de réaliser l'analyse de la composition des précipités contenus dans le matériau d'étude.

Afin de rendre les échantillons assez fins pour être transparents aux électrons, ils ont été amincis suivant deux étapes. La première conduit à l'obtention d'un échantillon de taille adéquate pour être introduit dans le MET d'après le protocole suivant :

- Polissage mécanique sur des papiers SiC, allant jusqu'au grade 4000 (taille de grains de SiC de 5 μm) pour obtenir une épaisseur finale de 100 μm .

- Découpe, à l'aide d'un emporte-pièce, de l'échantillon sous forme de disques de 3 mm de diamètre.

- Polissage mécanique sur des papiers diamantés afin d'obtenir un échantillon le plus plan possible.

Cette première étape est directement réalisable pour l'ébauche, barreau de diamètre 9,5 mm, dont les échantillons ont été prélevés dans le sens longitudinal du fil. Cependant, pour les fils de diamètre 0,52 mm, une étape supplémentaire est nécessaire pour réaliser des lames MET qui soient sous forme de rectangle de longueur égale à 3 mm. Pour ces échantillons, trois fils d'aluminium de quelques millimètres de long sont serrés le plus possible les uns contre les autres à l'aide d'une pince sur une plaque de téflon, et sont alors enrobés grâce à une colle. Après polymérisation de la colle dans l'étuve, l'enrobage des trois fils est découpé en tronçons de 3 mm à la scie à fil. Puis, ces tronçons sont polis mécaniquement sur les deux faces à l'aide d'un tripode jusqu'à une épaisseur d'environ 150 à 200 μm (Figure II - 1).

La seconde étape de la préparation, commune pour tous les échantillons, permet d'obtenir la transparence de l'échantillon. Grâce à une étape de cuvetage qui consiste à abraser le centre de l'échantillon, celui-ci atteint une épaisseur d'environ 50 μm ; l'opération est réalisée dans un liquide de polissage correspondant à une suspension diamantée de 1 μm . L'appareil de cuvetage concave utilisé est de marque South Bay Technology. La dernière étape d'amincissement est basée sur l'utilisation d'un faisceau d'ions afin de réaliser un trou au milieu de la cuvette. Cet amincissement ionique est réalisé à l'aide d'un PIPS. Les bords de ce trou seront alors assez fins et transparents aux électrons pour réaliser l'analyse MET.

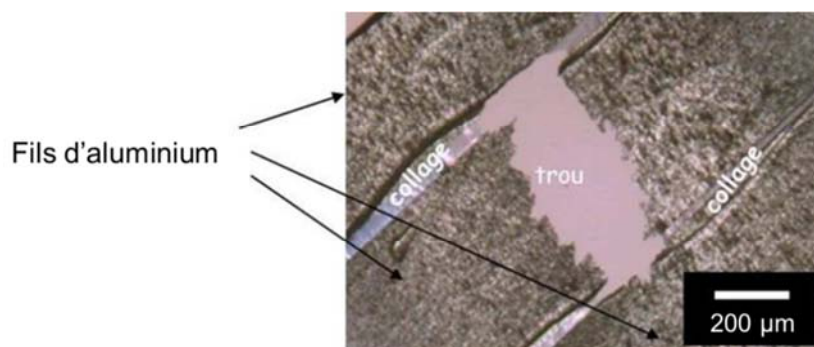


Figure II - 1. Microscopie optique d'une lame mince réalisée à partir de fils fins de diamètre 0,52 mm en alliage AA1370

f. Composition chimique

L'analyse chimique des fils fins présents dans les câbles électriques fournis par la société LEONI a été effectuée par GDMS (Spectroscopie de masse à décharge lumineuse), pour confirmer d'une part, l'homogénéité de composition chimique entre les deux coulées étudiées dans ces travaux de recherche, et pour d'autre part détecter les niveaux d'impuretés. Ces

1. Techniques expérimentales

analyses ont été menées par le groupe Evans Analytical SAS. La spectroscopie de décharge lumineuse fait intervenir le phénomène de pulvérisation cathodique de l'échantillon à analyser. Celui-ci est placé dans une source fonctionnant sur le principe d'un tube cathodique ; les espèces pulvérisées dans la lampe à décharge sont alors identifiées par leur spectre de masse.

1.2 Essais mécaniques

a. Traction

Des essais de traction ont été réalisés pour l'ébauche grâce à une machine électromécanique MTS Insight équipée d'un capteur de force de 30 kN sur des éprouvettes cylindriques, dont la géométrie est donnée sur la Figure II - 2.

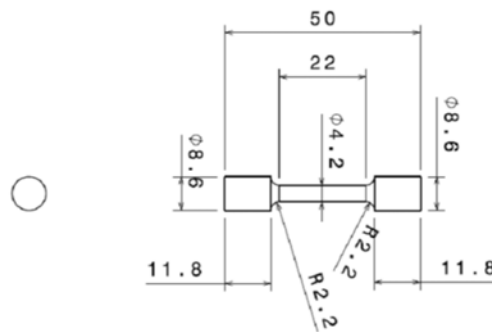


Figure II - 2. Plan des éprouvettes de traction – dimensions en millimètre.

Les essais de traction sur les fils fins de diamètre 0,52 mm avant recuit ont été réalisés sur une machine de fatigue BOSE ElectroForce 3330 en appliquant une contrainte statique. Enfin, les essais de traction sur les fils fins de diamètre 0,52 mm après recuit ont été réalisés par l'équipe « laboratoire » de la Société LEONI sur le site de Recherche & Développement à Montigny-le-Bretonneux avec la machine « Test » équipée d'un capteur de force de 500 N. Pour les deux types de fils fins, la longueur utile est égale à 150 mm. Tous les essais de traction ont été effectués avec une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} .

b. Dureté

Les mesures de nanodureté ont été effectuées à l'aide d'un nano-indenteur XP - MTS à l'ENIT, avec l'aide de J. Alexis, enseignant-chercheur. Les essais de nanodureté permettent d'appréhender les différences de comportement mécanique des différents états métallurgiques de l'alliage AA1370.

Les mesures ont été effectuées par filiation en section ; la surface des échantillons a été préparée par polissage mécanique afin d'avoir une surface polie « miroir » (Tableau II - 1). Pour l'ébauche et les fils de diamètre 1,34 mm, l'espacement entre chaque indent est de 100 μm , tandis que pour les fils de diamètre 0,52 mm, la distance entre indents est de 50 μm .

La méthode utilisée est nommée CSM (Continuous Stiffness Measurement) ; elle permet d'extraire la dureté, ainsi qu'un module d'élasticité tout au long de l'indentation grâce à une oscillation dynamique d'indentation (2 nm) à une fréquence de 45 Hz. Les propriétés mécaniques (H et E) ont été déterminées à partir de la méthode d'Oliver and Pharr (W.C. Olivier, 1992).

La dureté H (GPa) est déterminée par l'Equation II - 1.

$$H = \frac{F_{\max}}{A_c}$$

Equation II - 1

Où F_{\max} est la force appliquée (en mN) et A_c , l'aire de contact qui est calculée en fonction de la profondeur de contact (en nm^2).

Le module de l'échantillon E (en GPa) est déterminé par l'Equation II - 2.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu^2}{E}$$

Equation II - 2

Où E_r , E et E_i correspondent respectivement au module réduit (en GPa), au module de l'échantillon (en GPa) et au module de l'indenteur (en GPa). ν et ν_i sont respectivement le coefficient de poisson de l'échantillon, et le coefficient de poisson de l'indenteur.

Le module réduit E_r est obtenu par calcul (Equation II - 3) à partir de la rigidité de contact S mesurée expérimentalement :

$$S = \frac{\delta F}{\delta h} = \beta \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times E_r \times \sqrt{A_c}$$

Equation II - 3

Où β est le facteur de correction géométrique (1,034 pour l'indenteur Berkovich).

1.3 Essais électrochimiques

a. Matériel et solutions

Les essais électrochimiques ont permis d'étudier la sensibilité à la corrosion localisée du matériau d'étude et d'identifier les mécanismes de corrosion. Un montage électrochimique standard à trois électrodes a été utilisé avec une électrode de référence au calomel saturée (ECS) schématisée par la séquence électrochimique $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ (potentiel de +0,241 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène), une contre électrode de platine, et enfin une électrode de travail constituée de la matière à étudier.

Pour préparer ces dernières électrodes, un fil de cuivre est fixé à l'aide d'une colle argentée sur la partie de l'échantillon non exposée à l'électrolyte, puis l'ensemble est enrobé dans de la résine à froid. Les échantillons correspondant à l'ébauche de diamètre 9,5 mm ont été enrobés dans une résine à froid de manière à avoir soit la section transverse soit la section longitudinale exposée à l'électrolyte. La surface exposée correspond donc respectivement soit à un disque de diamètre 9,5 mm, soit à un rectangle de dimension 9,5 x 10 mm². Pour les fils fins de diamètres 0,52 mm et 1,34 mm, les électrodes de travail sont réalisées à partir d'un nombre fixe de fils pour les électrodes en section transverse (la surface exposée équivaut à 22 disques de diamètre 0,52 mm ou à 6 disques de diamètre 1,34 mm) ; pour les sections longitudinales, la surface exposée à l'électrolyte correspond à un fil de longueur 15 mm poli jusqu'au cœur du fil. La préparation de surface des électrodes de travail est la même avant chaque essai électrochimique ; les paramètres de polissage sont énoncés dans le Tableau II - 1.

Sur la base de l'analyse bibliographique et des teneurs en agents agressifs au sein des véhicules en service, deux électrolytes de compositions et de concentrations différentes ont été considérés afin d'étudier l'influence de l'agressivité du milieu sur le comportement en corrosion :

- Une solution de chlorure de sodium concentrée à 0,5 mol.L⁻¹
- Une solution mixte composée de sulfate de sodium (10⁻¹ mol.L⁻¹) et de chlorure de sodium (10⁻³ mol.L⁻¹)

Les essais ont été réalisés dans un bécher rempli avec 500 mL de solution, modérément agitée par un agitateur magnétique, ouvert à l'air. Durant le test, les béchers sont placés dans un bain thermostaté à 23 ± 2°C.

L'étude a consisté à étudier dans un premier temps le comportement en corrosion de l'alliage AA1370 au potentiel de corrosion ainsi que sous polarisation cathodique et anodique dans les deux milieux sélectionnés. La polarisation anodique permet l'accélération des mécanismes élémentaires de corrosion de l'alliage. Ces deux types d'essais électrochimiques, décrits ci-dessous, ont été réalisés grâce à un Potentiostat / Galvanostat Biologic (VSP) relié à un système d'acquisition des données. Les données sont ensuite traitées à l'aide du logiciel fourni ECLab.

1. Techniques expérimentales

b. La chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie, autrement dit la mesure de potentiel libre (OCP, pour Open Circuit Potential) permet de déterminer le potentiel libre ou potentiel de corrosion de l'électrode durant un temps d'immersion défini dans un électrolyte sans courant imposé. Les valeurs de potentiel de corrosion ont été suivies dès l'immersion des électrodes dans l'électrolyte choisi. Les valeurs de potentiel sont enregistrées toutes les 30 secondes. Les valeurs de potentiel de corrosion retenues correspondent à la moyenne des valeurs de potentiel enregistrées au cours des trente dernières minutes de l'essai. De plus, les valeurs présentées sur les figures sont issues d'une moyenne de trois essais au minimum ; les barres d'erreur sont indiquées sur les courbes.

c. La voltampérométrie

La voltampérométrie est une technique électrochimique qui consiste à appliquer une rampe de potentiel à l'électrode de travail, afin de mesurer sa réponse en courant. Cette technique permet de tracer la densité de courant en fonction du potentiel ; ces courbes sont dites de polarisation potentiocinétique. Afin d'avoir un état quasi-stationnaire, la vitesse de balayage doit être suffisamment lente. Une vitesse de $0,07 \text{ mV.s}^{-1}$, soit 252 mV.h^{-1} a été utilisée.

Les courbes de polarisation anodique et cathodique ont été tracées séparément, à partir d'une valeur de potentiel égale à $\pm 50 \text{ mV}$ par rapport à la dernière valeur de l'OCP, obtenue après 1 h d'immersion.

Grâce aux courbes de polarisation, les paramètres cinétiques et thermodynamiques tels que le potentiel de corrosion et la densité de courant de corrosion, ou encore des potentiels de ruptures caractéristiques du comportement électrochimique du matériau ont pu être déterminés. Comme pour les mesures d'OCP, la reproductibilité a été testée et confirmée par la réalisation de trois essais au minimum. Pour plus de clarté, une seule courbe est présentée par condition.

2 MATERIAU D'ETUDE : MICROSTRUCTURE ET PROPRIETES MECANIQUES

Il s'agit ici de discuter de l'influence du procédé de mise en forme sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'alliage d'aluminium AA1370, utilisé dans le domaine du câblage automobile sous forme de fils fins de diamètre 0,52 mm. L'objectif de cette partie est d'identifier les évolutions microstructurales au cours du procédé de mise en forme de fil dédié au câblage automobile. Cette première étape de l'étude est cruciale pour comprendre l'influence de la microstructure sur le comportement en corrosion de l'alliage.

2.1 Composition de l'alliage d'étude

Le matériau utilisé lors de l'étude est l'alliage AA1370. Pour rappel, l'alliage AA1370 est principalement composé d'aluminium (99,7% Al), et contient des impuretés en Fe, Mg et Si. Le Tableau II - 3 présente les proportions massiques minimales et maximales en éléments d'alliages référencées dans la norme EN 573 (NormeEN573).

Eléments	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ga	Ti+V	B	Autres
Minimum	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Maximum	0,1	0,25	0,02	0,01	0,02	0,01	0,04	0,03	0,02	0,02	0,1

Tableau II - 3. Composition massique de la nuance d'aluminium 1370 (NormeEN573).

Comme cela a été expliqué dans le chapitre précédent, le procédé de mise en forme de fil fin en alliage d'aluminium est constitué de différentes étapes de tréfilage et de recuit (Figure II - 3).

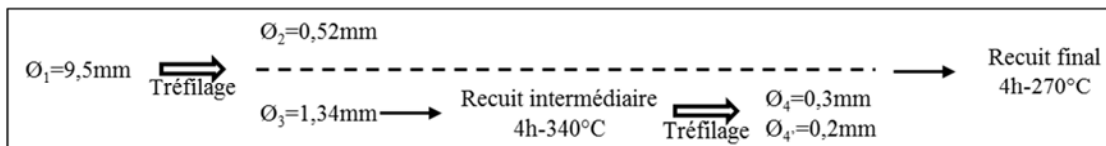


Figure II - 3. Procédé de mise en forme des fils fins en alliage d'aluminium AA1370

Plusieurs états métallurgiques ont été considérés dans cette étude afin de suivre les évolutions des paramètres microstructuraux caractéristiques au cours du procédé de mise en forme. Ainsi, les travaux présentés dans ce chapitre concernent trois états métallurgiques correspondant aux différentes étapes du procédé de mise en forme d'un fil fin de diamètre 0,52 mm utilisé pour la fabrication des câbles étudiés dans le cadre de cette thèse. Il s'agit donc :

- De l'état initial nommé ébauche, correspondant à un barreau de diamètre 9,5 mm.
- De l'état intermédiaire, nommé fil déformé, correspondant au fil fin de diamètre 0,52 mm.
- Et de l'état final, nommé fil recuit, correspondant à un fil de diamètre 0,52 mm ayant subi un recuit de 4 h à 270 °C.

L'ébauche et le fil déformé proviennent de la même coulée, livrés par Rio Tinto Alcan, tandis que le fil recuit est directement prélevé sur le câble fourni par la société LEONI, provenant par conséquent d'une deuxième coulée.

Une caractérisation globale de la microstructure d'un fil intermédiaire de diamètre 1,34 mm, provenant de la même coulée que l'ébauche et le fil déformé, a également été réalisée. Du fait de la similitude des résultats obtenus entre ce fil de diamètre 1,34 mm et le fil de diamètre 0,52 mm, ayant tous deux subi seulement une étape de tréfilage à partir de l'ébauche, les résultats concernant le fil de diamètre 1,34 mm sont regroupés en Annexe 1.

La composition massique des deux coulées a été comparée, et aucune différence significative des teneurs en impuretés n'a été relevée. Par ailleurs, au recuit final subi par le fil prélevé dans le câble, s'ajoute les étapes de toronnage et d'extrusion permettant de fabriquer un

câble constitué d'une âme de 50 fils protégée par une gaine isolante. Afin de s'assurer que seule l'étape de recuit joue un rôle majeur dans les évolutions microstructurales de l'alliage, un recuit de 4 h à 270 °C a été effectué au laboratoire sur le fil déformé de diamètre 0,52 mm. La microstructure obtenue a été comparée à celle du fil prélevé sur le câble. Ces résultats, présentés en Annexe 2, ne montrent aucune différence entre ces deux échantillons, et confirment que les étapes de toronnage et d'extrusion ne modifient pas la microstructure du fil recuit.

2.2 Etat de précipitation

Etant donné le rôle important des précipités intermétalliques grossiers sur le comportement en corrosion des alliages d'aluminium décrit par plusieurs auteurs ((M. Cabibbo, 2005), (M. Murayama, 2001), (B. Adamczyk-Cieslak, 2011), (J.G. Brunner, 2012)), une caractérisation précise de la précipitation des trois états métallurgiques de l'alliage AA1370 est nécessaire.

Dans un premier temps, les observations optiques de ces différents états métallurgiques ont permis de révéler la présence de nombreuses particules intermétalliques avec une distribution très hétérogène au sein de la matrice d'aluminium pour les trois échantillons (Figure II - 4a). Des observations complémentaires au MEB et au MET ont permis de définir avec précision la nature, la taille et la répartition de ces intermétalliques au sein de la matrice d'aluminium pour l'ébauche, le fil déformé et le fil recuit (Figure II - 4b et c). Ces précipités se présentent sous forme de bâtonnet ou sous forme plus globulaire avec une taille comprise entre 0,5 et 3 µm. Aucun alignement spécifique n'a été observé en fonction du plan de tréfilage.

L'observation au MET des échantillons en alliage AA1370 a permis une caractérisation plus précise de cette précipitation grossière, identique quel que soit l'état métallurgique. Les deux types de précipités Al-Fe-Si présents dans la matrice ont été caractérisés à l'aide d'analyse EDS montrant une même composition chimique, composée d'aluminium, de fer et de silicium en quantité variable, quel que soit l'échantillon observé. Ces différences de composition sont vraisemblablement dues à la réponse plus ou moins importante de la matrice. Par exemple, la composition atomique du précipité grossier illustré sur la Figure II - 4c est de 86% en Al, 13% en Fe et 1% en Si, tandis que pour le précipité présent sur la Figure II - 4d, l'analyse EDS a fourni une composition massique de 90% en Al, 10% en Fe et 0,1% en Si. Les diagrammes de diffraction expérimentaux correspondant aux Figure II - 4c et d sont indexés selon l'axe de zone [312] de la phase alpha cubique. Les distances inter-réticulaires mesurées correspondent au composé tétragonal $Al_{17}Fe_4Si_2$, de paramètre de maille cubique $a=12,56 \text{ \AA}$. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature ((C.M. Allen, 1998), (A.Laurino, 2012), (B. Sundman, 2009)).

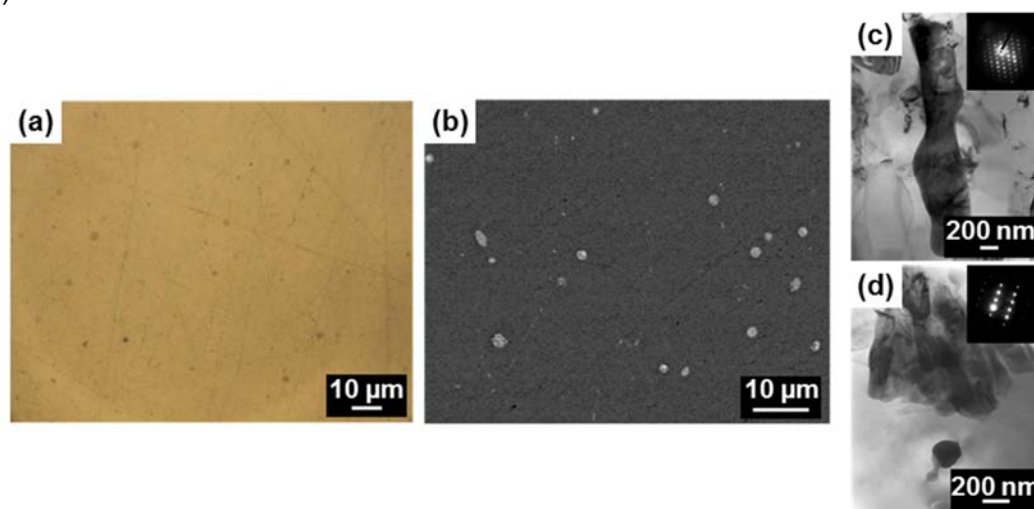


Figure II - 4. Observations de la précipitation de l'alliage AA1370 au (a) microscope optique, (b) au microscope électronique à balayage et (c, d) au microscope électronique à transmission avec les diagrammes de diffraction associés, pour l'ébauche. Résultats similaires pour le fil déformé et le fil recuit.

Enfin, compte tenu des phénomènes de fragmentation des précipités intermétalliques grossiers au cours du procédé de mise en forme mis en évidence dans la littérature, la densité surfacique des précipités et la répartition de ces précipités au sein de la matrice selon leur taille ont été caractérisées pour tous les échantillons, dans les deux sens de prélèvement. Ces analyses ont été effectuées à partir de 25 images MEB, chacune correspondant à une surface de $108 \times 76 \mu\text{m}^2$ observée au grandissement $\times 1000$. Les résultats obtenus sont donnés sous la forme d'histogrammes (Figure II - 5a et b). La densité surfacique des particules est faible et varie entre 0,5 et 0,8% en section transverse, pour les trois types d'échantillons (Figure II - 5a). Les différences entre les échantillons et les plans d'observations sont considérées comme négligeables compte tenu de l'hétérogénéité de la distribution des particules comme le traduisent les écarts-types de la Figure II - 5a. De plus, la fréquence relative des particules en fonction de leur taille (Figure II - 5b) confirme l'absence de différences significatives concernant la taille des particules riches en fer entre l'ébauche, le fil déformé et le fil recuit. En outre, indépendamment des échantillons, aucune différence significative concernant à la fois la taille et la densité surfacique des précipités intermétalliques n'a été observée entre les sections transverses et longitudinales.

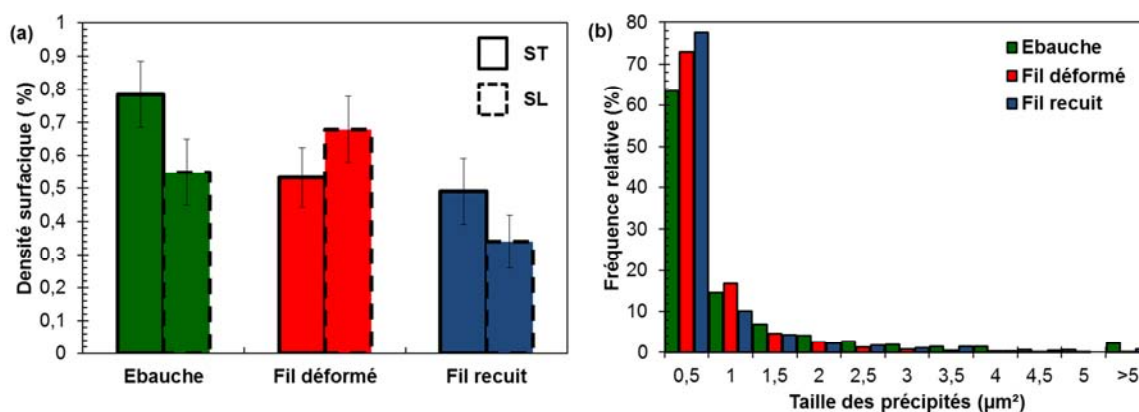


Figure II - 5. (a) densités surfaciques et (b) distribution en taille des précipités intermétalliques grossiers pour les différents états métallurgiques étudiés.

Par conséquent, bien que plusieurs auteurs aient démontré que les procédés de laminage à froid tel que le tréfilage entraînaient une fragmentation des précipités grossiers ((M. Cabibbo, 2005), (M. Murayama, 2001), (B. Adamczyk-Cieslak, 2011)), il apparaît clairement que les particules intermétalliques grossières ne font pas parties des paramètres microstructuraux qui évoluent au cours du procédé de mise en forme de l'alliage AA1370 dans cette étude. Une attention particulière a donc été portée sur d'autres paramètres microstructuraux.

2.3 Textures morphologique et cristallographique

La texture d'un matériau trouve son origine dans le processus de fabrication. En effet, elle est souvent générée par une déformation mécanique telle que le tréfilage, un traitement thermique ou les deux simultanément lors de transformations thermomécaniques. Elle est représentée par l'orientation des grains par rapport à un référentiel lié à l'échantillon, défini par trois directions orthogonales (longitudinale, transverse, normale).

La Figure II - 6 représente les cartographies d'orientation pour les sections transverses et longitudinales de l'ébauche, du fil déformé et du fil recuit. Ces cartographies ont été obtenues avec un pas de 0,3 μm permettant de recouvrir une grande surface de l'échantillon en un temps de mesure raisonnable. Sur ces cartographies, les couleurs donnent une information concernant l'orientation cristallographique des grains par rapport à la direction normale à l'image en accord avec le triangle standard (cartographie IPF-Z0). Des observations optiques de l'ébauche après une attaque métallographique au réactif de Keller, permettant de révéler les grains par contraste optique, ont été insérées dans les Figure II - 6a et Figure II - 6b. L'inscription « centre » sur les images en section ST et la flèche blanche sur les images en section SL indiquent approximativement la position des axes de tréfilage de l'ébauche et du fil. Dans un premier temps, ces analyses EBSD pour les trois échantillons mettent en évidence, en particulier pour l'ébauche et le fil recuit, une forte hétérogénéité de la taille des grains. Ainsi les surfaces analysées relativement grandes sont représentatives de l'ensemble des sections transverses et longitudinales pour chaque échantillon et permettent d'avoir une vision globale de la microstructure à l'échelle du grain.

La comparaison des cartographies de l'ébauche (Figure II - 6a et b) et du fil déformé (Figure II - 6c et d) montre que l'étape de tréfilage semble induire une forte diminution de la taille des grains en accord avec la littérature (U. Chakkingal, 1999). Le traitement de recuit semble quant à lui conduire à une microstructure composée de grains de taille similaire à celle mesurée pour l'ébauche, ce qui suggère la présence de phénomène de recristallisation statique lors du recuit (O.V. Mishin, 2013). De plus, pour tous les échantillons, la comparaison entre les cartographies dans le sens transverse et dans le sens longitudinal montre que les traitements thermomécaniques induisent un allongement des grains dans le sens de la déformation qui est facilement observable par microscopie optique pour l'ébauche après une attaque au réactif de Keller (images insérées dans les Figure II - 6a et b).

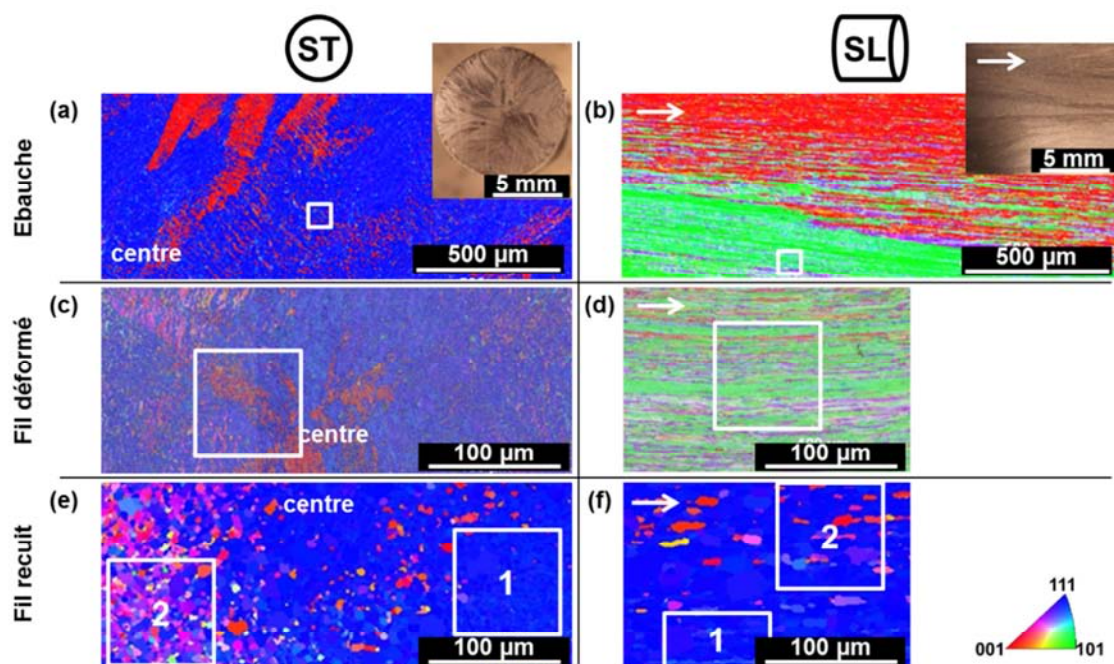


Figure II - 6. Cartographies IPF-Z0 pour les sections transverses et longitudinales (a, b) de l'ébauche, (c, d) du fil déformé, et (e, f) du fil recuit.

Pour mettre en évidence l'anisotropie de répartition des orientations cristallographiques dans les trois échantillons, nous avons utilisé les figures de pôles inverses pour représenter la distribution des orientations des cristaux normales à la surface analysée des échantillons. Les figures de pôle pour les sections transverses et longitudinales des trois échantillons obtenues sur les surfaces analysées correspondant aux cartographies illustrées sur la Figure II - 6 sont représentées sur la Figure II - 7.

Il est visible sur les Figure II - 7a et b que l'ébauche présente une texture de fibre, composée d'un mélange de deux composantes, la plus importante étant parallèle à la direction $\langle 111 \rangle$, et la minoritaire à la direction $\langle 100 \rangle$. En revanche, pour les fils (Figure II - 7c à f), les grains s'orientent principalement vers une seule direction cristallographique, $\langle 111 \rangle$, parallèlement à l'axe longitudinal du fil autrement dit l'axe de tréfilage. De plus, l'échelle attribuée à chaque figure de pôle nous informe sur l'intensité de texture pour chaque échantillon. Il apparaît alors que l'intensité de texture est plus forte pour les fils (fil déformé et fil recuit) que pour l'ébauche, alors qu'elle est similaire pour le fil déformé et pour le fil recuit. Les résultats sont en accord avec les données de la littérature concernant les évolutions microstructurales de métaux laminés à grains cubiques faces centrés et de fil en aluminium tréfilé (I.L. Dillamore, 1965), (D.N. Lee, 1983), (E.A. El-Danaf, 2010), (J.P. Hou, 2015) et (El-Danaf, 2011)).

Ces résultats mettent en évidence que, en fonction de la section exposée à l'électrolyte (transversale ou longitudinale) durant les essais électrochimiques, l'orientation cristallographique moyenne des grains soumis aux phénomènes de corrosion sera différente. Il est important de souligner le fait que cette différence de texture entre les sections transverses et longitudinales est plus importante pour les fils, dont l'intensité de texture est, comme dit précédemment, plus élevée que celle de l'ébauche. Ainsi la texture serait un paramètre microstructural critique dont l'évolution au cours du procédé de mise en forme des fils pourrait avoir un effet significatif sur le comportement en corrosion de l'alliage.

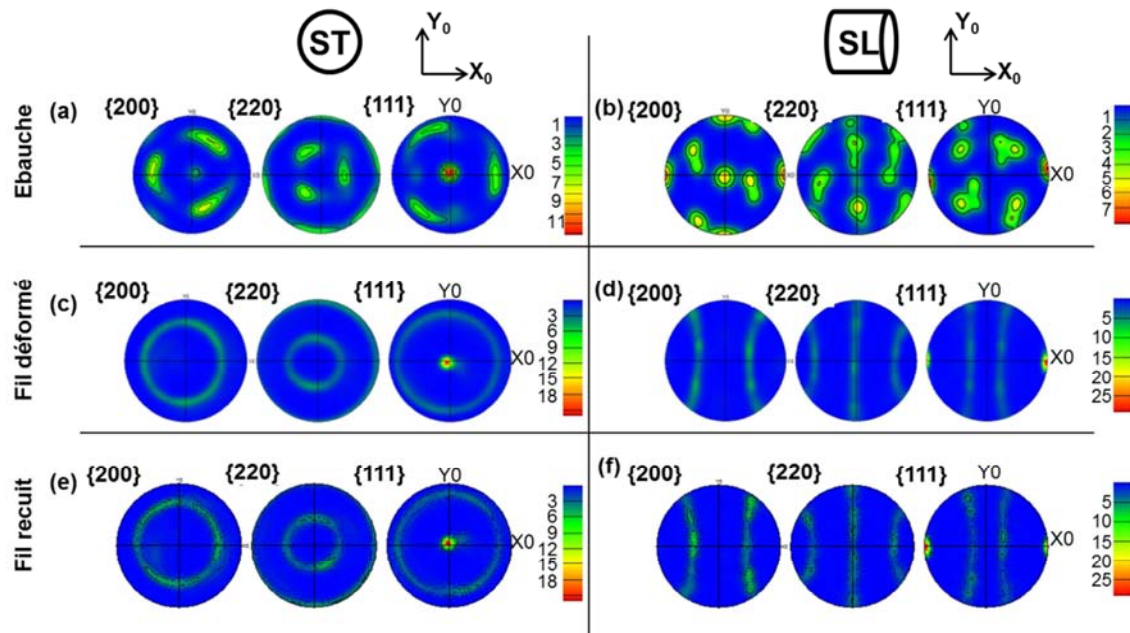


Figure II - 7. Figures de Pôle pour les sections transverses et longitudinales (a, b) de l'ébauche, (c, d) du fil déformé et (e, f) du fil recuit.

2.4 Taille de grain et caractérisation des interfaces

La Figure II - 8 regroupe les huit cartographies réalisées sur des zones couvrant une surface de $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ avec un pas de $0,05 \mu\text{m}$, permettant de caractériser la taille des grains et la nature des interfaces (joints de grains et sous-joints de grains). Ces zones sont indiquées sur la Figure II - 6 par un encadré blanc. Le nombre de grains détectés est indiqué sur chacune de ces cartographies.

La Figure II - 8 met en évidence une microstructure complexe induite par les traitements thermomécaniques. En accord avec les travaux cités dans la littérature, durant le tréfilage, les grains changent de forme, s'allongent selon la direction de sollicitation et se subdivisent de plus en plus finement sous forme de blocs de cellules. Une sous-structure de dislocations apparaît ainsi à l'intérieur des grains pour définir les parois des blocs de cellules. Ainsi, cette subdivision des grains donne lieu à une configuration cellulaire constituée de « parois » à forte densité de dislocations (Hansen, 1992). Ces parois déterminent l'amplitude et la distribution de l'énergie stockée nécessaire aux phénomènes de restauration et de recristallisation, et par conséquent affectent les évolutions de texture montrées précédemment (Figure II - 7).

Comme dit précédemment, les interfaces entre cellules sont toutes composées de dislocations et il est donc difficile de les distinguer par microscopie électronique à transmission. Toutefois, elles diffèrent de par leur niveau de désorientation en relation avec l'énergie stockée. Dans l'étude qui suit, la distinction a été faite seulement entre les joints de grains et les sous-joints de grains en fonction de leur niveau de désorientation. Comme cela a été expliqué dans la partie expérimentale, un critère de 15° a été utilisé pour différencier les joints de grains à faible désorientation (sous-joints de grains représentés en rouge) des joints de grains à forte désorientation (joints de grains représentés en noir). Ces interfaces ont été superposées aux cartographies de contraste de bande (Figure II - 8).

Pour l'ébauche (Figure II - 8a et b), les grains sont subdivisés en sous-grains de forme équiaxe observés sur les images MET (images insérées dans la Figure II - 8b). Une structure en bande est clairement visible sur la Figure II - 8b : il s'agit de bandes de déformation. Pour le fil déformé, ayant subi une déformation plus importante, la largeur de ces bandes diminue d'une dizaine de micromètres pour l'ébauche à moins de $1 \mu\text{m}$ pour le fil déformé (Figure II - 8c et d). La microstructure obtenue après tréfilage peut être décrite comme une structure de déformation ordinaire, relativement homogène, et connue sous le nom de microstructure « bambou » (P.B. Prangnell, 2004), clairement visible sur les micrographies MET (images insérées à la Figure II - 8d). Le tréfilage engendre donc un allongement des interfaces de forte désorientation (joints de grains) dans la direction de tréfilage, et une diminution de l'espacement entre ces joints de grains dans la direction perpendiculaire à l'axe de sollicitation. Une densité importante d'interfaces de faible désorientation (sous-joints de grains), orientées principalement perpendiculairement aux joints de grains préalablement décrits est également observée dans la section longitudinale.

Pour le fil recuit, deux zones, nommées 1 et 2, sur chacune des sections transverse et longitudinale ont été observées (Figure II - 8a à h). Une zone composée d'une microstructure type « bambou » (Figure II - 8e et f, zone 1), caractérisée par un espacement entre les joints de grains plus important que pour le fil déformé, coexiste avec une zone dans laquelle la microstructure sous forme de bandes de déformation semble avoir disparu (Figure II - 8g et h, zone 2). Quelques grains grossiers sont observables parmi les grains fins de la zone 1 du fil recuit en section transverse. La structure des grains de la zone 1 est caractéristique d'une recristallisation incomplète, tandis que pour la zone 2, une recristallisation discontinue complète est observée, la structure de déformation de cette dernière zone ayant évolué vers une structure uniforme de grains équiaxes. Une telle microstructure complexe peut être expliquée en prenant en compte l'arrangement local des interfaces et leur désorientation au sein du fil déformé. Plusieurs auteurs ont montré que les premiers stades de recuit de plusieurs alliages fortement déformés sont sensibles à la désorientation et à la distribution des sous-joints de grains contenus à l'intérieur d'une structure de déformation après un laminage à froid (P.B. Prangnell, 2004).

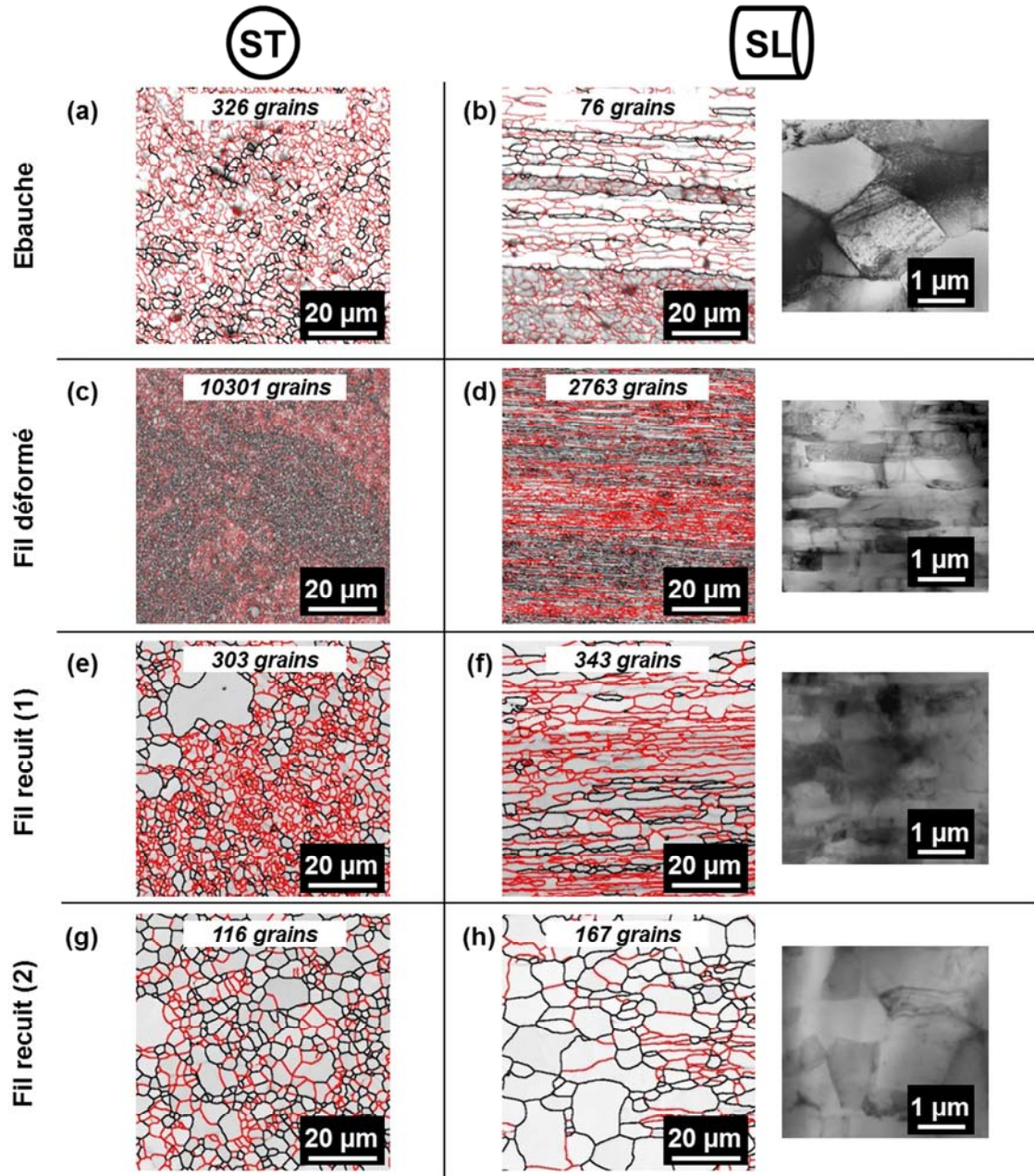


Figure II - 8. Cartographies de contraste de bandes associées à une distinction entre les joints de grains (ligne noire) et les sous joints de grains (ligne rouge) pour les sections transverses et longitudinales (a, b) de l'ébauche, (c, d) du fil déformé et (e, f, g, h) du fil recuit (deux zones nommées 1 et 2). Images MET obtenues pour les sections longitudinales.

La comparaison des tailles de grains des trois échantillons pour les sections transverse et longitudinale est représentée sur la Figure II - 9. Dans un premier temps, la Figure II - 9 met en évidence l'hétérogénéité de la taille de grains pour les trois échantillons précédemment observés, associée à une large distribution de la taille de grains. Puis, ces résultats confirment la formation d'une structure de grains dit ultrafins pour le fil déformé en accord avec le nombre de grains détectés et notés sur la Figure II - 8, qui diminue de 10301 pour le fil déformé à 326 pour l'ébauche, pour une surface analysée identique de $80 \times 80 \mu\text{m}^2$. La comparaison de la taille des grains entre l'ébauche et le fil recuit est plus difficile compte tenu de l'hétérogénéité de la structure des grains pour les deux échantillons, et plus particulièrement pour le fil recuit. Pour les sections transverses, le nombre de grains déterminé sur les cartographies de la Figure II - 8 est de 303 pour le fil recuit dans la zone 1, similaire à celui de l'ébauche (326 grains détectés) mais légèrement plus élevé que celui de la zone 2 du fil recuit (116 grains détectés). La Figure II - 9 semble révéler un léger grossissement des grains pour le fil recuit, mais, d'après les observations précédentes concernant l'hétérogénéité de la structure des grains, les tailles respectives des grains de l'ébauche et du fil recuit peuvent être considérées comme similaires.

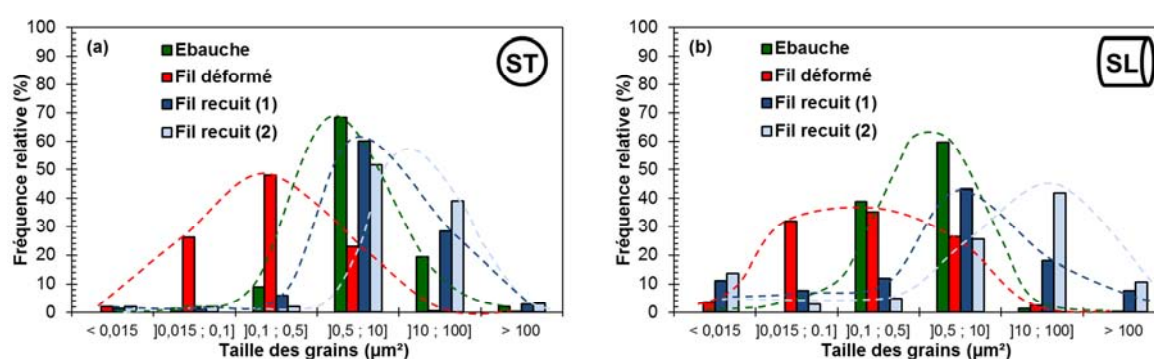


Figure II - 9. Distribution surfacique des grains selon les sections (a) transverse et (b) longitudinale pour l'ébauche, le fil déformé et le fil recuit.

Cependant ces résultats ne fournissent pas une information complète sur la microstructure complexe des échantillons étudiés. Ainsi, une analyse plus approfondie des données EBSD concernant les interfaces est représentée sur la Figure II - 10 qui s'appuie sur la détermination des densités surfaciques des différents types d'interfaces.

Pour les sections transverses (Figure II - 10a), la densité surfacique d'interfaces totale est identique pour l'ébauche et le fil recuit, à la fois pour la zone 1 et la zone 2 (avec une légère augmentation de la densité surfacique d'interfaces de la zone 1 par rapport à la zone 2), en accord avec les précédents résultats (Figure II - 8, Figure II - 9). En revanche, ce paramètre est significativement plus élevé, c'est-à-dire entre deux et trois fois plus grand, pour le fil déformé, ce qui est également en accord avec les résultats montrés sur la Figure II - 8, et confirme un affinement de la taille des grains lié à une déformation sévère. Les mêmes résultats sont obtenus pour les sections longitudinales (Figure II - 10b) ; néanmoins, pour tous les échantillons, la densité surfacique d'interfaces totale est plus faible pour les sections longitudinales par comparaison avec les sections transverses, en accord avec un allongement des grains dans le sens longitudinal.

La Figure II - 10c définit le rapport densité surfacique de sous-joints de grains/densité surfacique de joints de grains ($ssJdG/JdG$) obtenu pour les trois échantillons et pour chaque section. De manière générale, aucune différence n'est observée entre les deux sections. Pour le fil déformé, un rapport significativement plus faible que celui de l'ébauche et de la zone 1 du fil recuit traduit un niveau global de désorientation des interfaces plus fort pour le fil déformé par rapport aux autres échantillons du fait de la déformation plastique sévère. Pour le fil recuit, l'hétérogénéité de la microstructure est une fois de plus mise en évidence par un rapport différent entre les zones 1 et 2. Dans la zone 2, la recristallisation complète à partir de la microstructure correspondant au fil déformé engendre une diminution de la densité surfacique de sous-joints de

grains, tandis que pour la zone 1, le rapport reste élevé à cause du maintien de la structure « bambou ».

Ces résultats confirment que les paramètres microstructuraux, taille des grains et désorientation des interfaces, évoluent au cours du procédé de mise en forme. Le principal résultat de cette analyse est la présence d'un nombre élevé d'interfaces, lié à une structure de grains ultrafins, et d'un niveau de désorientation global des interfaces significativement plus grand pour le fil déformé que pour les autres échantillons, en accord avec le procédé de déformation de la matière.

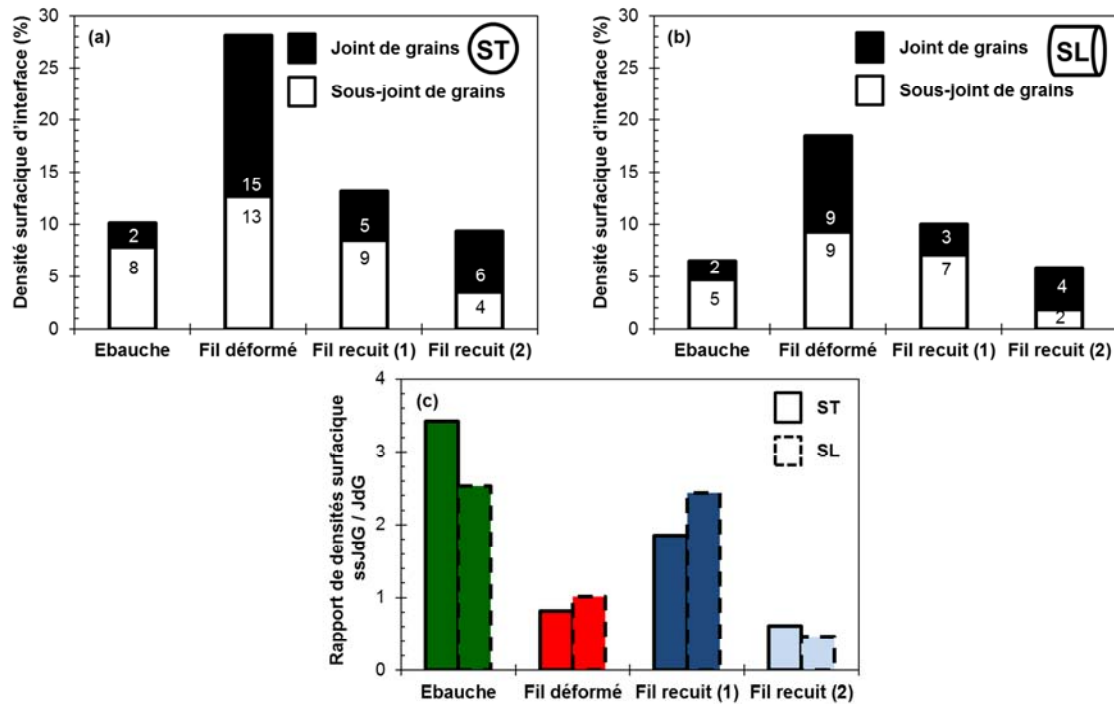


Figure II - 10. Densité surfacique des joints de grains (JdG) et des sous-joints de grains (ssJdG) pour les sections (a) transverse et (b) longitudinale. (c) rapport de densités surfaciques ssJdG / JdG dans les sections transverse et longitudinale pour l'ébauche, le fil déformé et le fil recuit (zones 1 et 2).

2.5 Désorientation interne

La désorientation interne des grains mérite également d'être étudiée, ce paramètre ayant été corrélé à l'énergie stockée dans le grain (C. Luo, 2012), et par la suite à la résistance à la dissolution anodique.

La Figure II - 11 représente la désorientation interne des grains en fonction de la taille des grains des trois échantillons pour les sections transverses et longitudinales. Pour tous les échantillons, et indépendamment des sections, une large dispersion des valeurs de la désorientation des grains est observée. On observe de plus que la désorientation interne des grains a tendance à augmenter lorsque la taille des grains augmente. De manière générale, pour l'ébauche, deux populations de grains sont distinguées : une population de grains compris entre 0,5 et 10 μm^2 avec une désorientation centrée autour de 3° (cercle en trait continu sur la Figure II - 11a), et une seconde population de grains compris entre 10 et 100 μm^2 avec une désorientation centrée autour de 5° (cercle en pointillé sur la Figure II - 11a). Des résultats comparables ont été obtenus pour le fil recuit (Figure II - 11c et d) avec de faibles différences entre les deux zones étudiées. Pour le fil déformé, une unique population de grains, de taille comprise entre 0,1 and 20 μm^2 , est observée en accord avec l'analyse de taille de grains précédente, leur désorientation interne étant centrée autour de 5°. Ce résultat est en accord avec la microstructure « bambou » décrite précédemment, qui correspond à un affinement de la taille des grains associé à un maintien d'une grande quantité de sous-joints de grains générant ainsi une microstructure de grains ultrafins avec une désorientation interne élevée. Il apparaît aussi que, malgré l'existence d'une seule population de grain, la forme du nuage de points sur la Figure II - 11b, entouré par un cercle noir, témoigne d'un écart important entre les désorientations internes des grains comprises entre moins de 1° et plus de 12°.

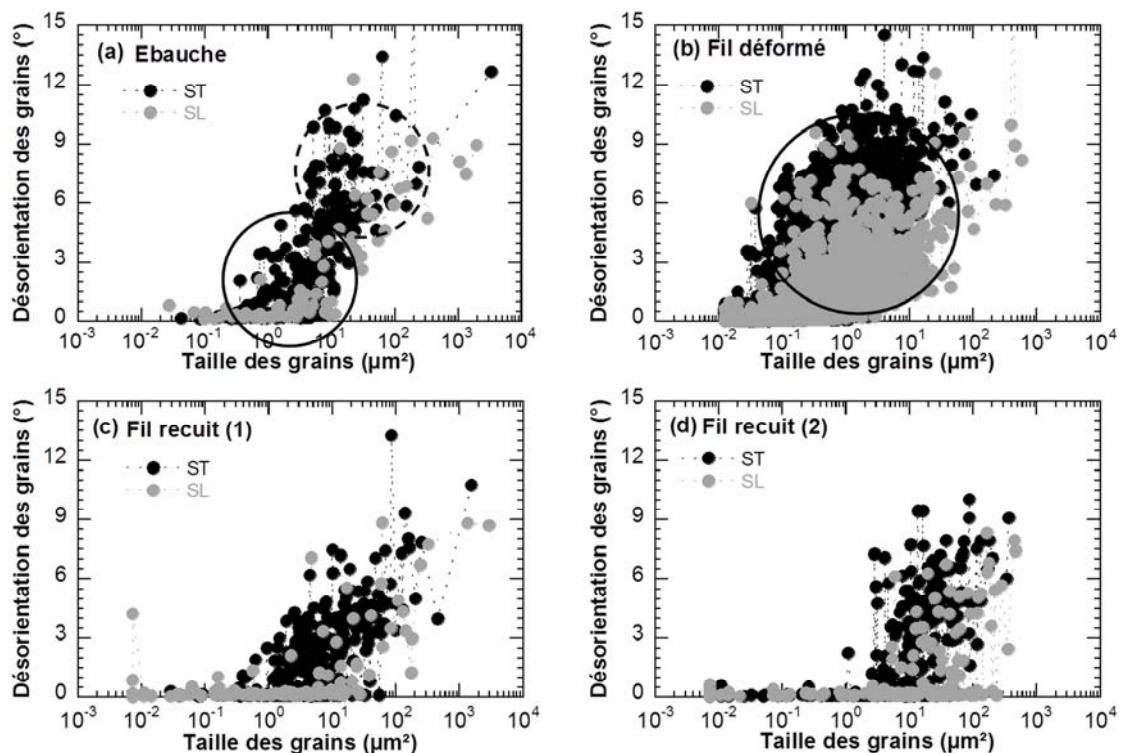


Figure II - 11. Désorientation interne des grains en fonction de l'aire des grains pour (a) l'ébauche, (b) le fil déformé, (c, d) le fil recuit pour les sections transverse et longitudinale. (c) et (d) font référence aux deux zones du fil recuit.

Des tentatives ont été faites pour déterminer une valeur de désorientation moyenne des grains en prenant en compte l'importante hétérogénéité de la microstructure. Les valeurs moyennes ont ainsi été calculées en pondérant la désorientation de chaque grain par sa fraction surfacique (Figure II - 12a) ou en prenant en compte seulement la fréquence relative de chaque valeur de désorientation (Figure II - 12b). Les résultats montrent que, pour chacune de ces deux possibilités de calcul d'une valeur moyenne, la désorientation moyenne des grains est plus élevée pour l'ébauche que pour le fil déformé et pour le fil recuit ce qui ne traduit pas la réalité « locale » de la microstructure.

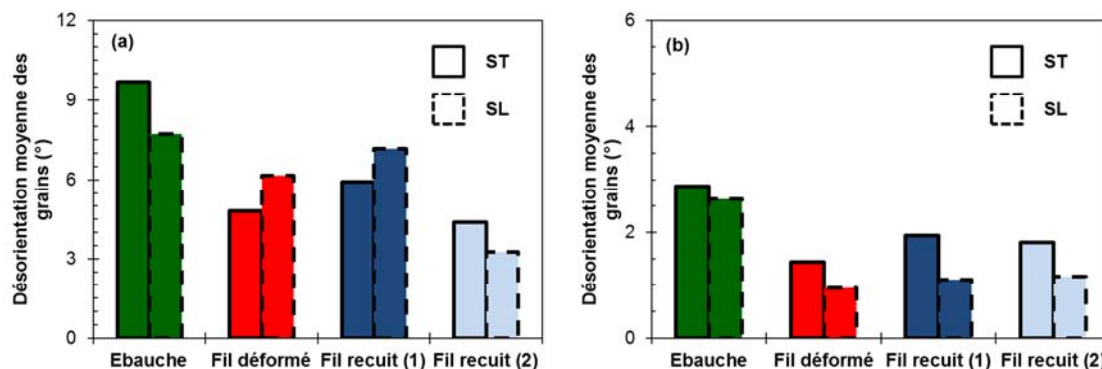


Figure II - 12. Désorientation interne moyen des grains calculée (a) en pondérant la désorientation de chaque grain par sa surface ou (b) en prenant en compte seulement la fréquence de chaque valeur de désorientation pour chaque échantillon.

Ainsi le choix de ne considérer que la valeur moyenne de la désorientation interne pourrait fausser l'interprétation concernant l'influence de ce paramètre sur le comportement en corrosion des échantillons. Ce n'est donc pas cette approche qui a été retenue. En revanche, il est communément admis que les effets de couplage galvanique à l'échelle de la microstructure sont souvent à l'origine de comportement en corrosion spécifique des alliages d'aluminium. Guerin et al. ont montré que le couplage galvanique entre des grains ayant des désorientations internes très différentes pouvait engendrer une corrosion de leur interface commune et expliquer la sensibilité à la corrosion intergranulaire de l'alliage AA2050 à l'état T34 (M. Guerin, 2016). Il apparaît donc nécessaire de bien maîtriser les distributions spatiales de désorientation interne au sein des microstructures étudiées.

C'est pourquoi la distribution spatiale des grains en fonction de leur désorientation interne a été étudiée. Les Figure II - 13 (a à h) montrent ainsi les cartographies de désorientation correspondantes pour les trois échantillons.

Pour l'ébauche (Figure II - 13a et b), indépendamment de la section, la cartographie des désorientations révèle des zones avec un niveau de désorientation autour de 6-7° très étendues emprisonnant des zones de grains très fins ou de sous-grains, distribuées de manière homogène, avec un niveau de désorientation interne faible (autour de 2°). Il apparaît que, d'une manière générale, les cartographies de désorientation sont parfaitement en accord avec la distribution de désorientation interne de grains (Figure II - 11a). Pour la zone 2 du fil recuit, le niveau de désorientation varie également entre 2 et 7° avec une distribution homogène des différents grains en fonction de leur niveau de désorientation interne (Figure II - 13g et h). En revanche, pour la zone 1 (Figure II - 13e et f), quelques zones avec un niveau de désorientation élevé (11°) sont identifiées en accord avec le phénomène de recristallisation incomplète décrit précédemment. La coexistence dans la microstructure de zones ayant de fortes différences de niveau de désorientation interne est encore plus évidente pour le fil déformé (Figure II - 13c et d). Pour cet échantillon, des bandes de grains ayant un niveau de désorientation interne élevé (de 11° à 15°) sont « coincées » entre des bandes de grains ayant un niveau de désorientation interne faible (inférieur à 2°), ce qui est en accord avec la dispersion de la distribution de la désorientation interne des grains observée précédemment (Figure II - 11b). Une telle répartition spatiale de niveau de désorientation interne dans la microstructure suggère l'existence d'un effet de couplage galvanique entre ces deux types de bandes.

Pour pousser encore plus loin l'analyse de la désorientation à l'échelle des grains même, des cartographies de désorientation locale ont été obtenues ; elles sont présentées sur la Figure II - 13 (i à l). Remarquons que pour ces figures, différents grandissements ont été utilisés pour les différents échantillons afin d'être à l'échelle du grain pour chaque échantillon. De plus, la représentation en noir et en rouge a été maintenue respectivement pour les joints de grains et les sous-joints de grains. Ces cartographies indiquent que la désorientation n'est pas répartie de manière homogène à l'intérieur du grain mais plutôt selon des chemins spécifiques formant des interfaces bien définies à l'intérieur des grains et des sous-grains, qui correspondent à des murs de dislocations séparant les cellules. Ces interfaces sont relativement nombreuses à la fois dans l'ébauche et dans le fil déformé, tandis qu'elles sont nettement moins nombreuses pour la zone 1 du fil recuit, et quasiment absentes dans la zone 2 du fil recuit. Ces derniers résultats sont en lien avec les recrystallisations partielles et totales des zones 1 et 2 respectivement.

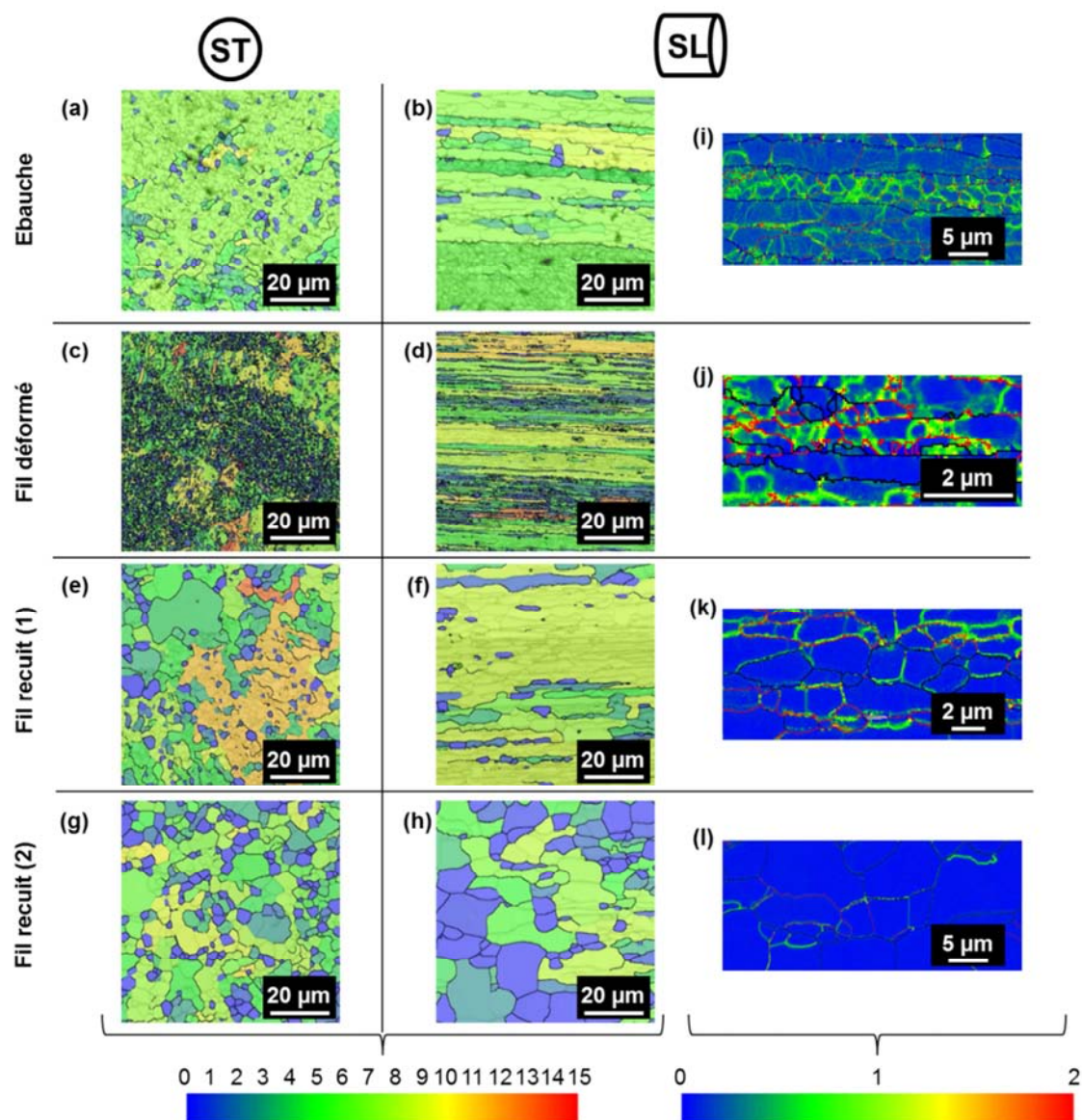


Figure II - 13. Cartographies de désorientation pour les sections transverses et longitudinales pour (a, b) l'ébauche, (c, d) le fil déformé et (e, f, g, h) le fil recuit (zones 1 et 2). Cartographies de désorientation locale pour les sections longitudinales (i) de l'ébauche, (j) du fil déformé et (k, l) du fil recuit (zones 1 et 2.)

2.6 Corrélation microstructure / propriétés mécaniques

La Figure II - 14 représente les valeurs de nanodureté obtenues pour les sections transverse et longitudinale de l'ébauche, du fil déformé et du fil recuit. Les valeurs de nanodureté de l'ébauche et du fil recuit sont similaires, et quasiment deux fois plus petites que celles mesurées sur le fil déformé. Les tailles de grains mesurées précédemment (Figure II - 9) pour l'ébauche, le fil déformé et le fil recuit, semblent être suffisantes pour expliquer les valeurs de nanodureté obtenues sur les trois échantillons en accord avec les données de la littérature (M.A. Abdulstaar, 2013), (Q. Liu, 2002)).

Effectivement, les propriétés mécaniques des échantillons peuvent être interprétées en se basant sur la loi de Hall and Petch, qui relie l'affinement de la taille des grains, observé dans notre cas pour le fil déformé, à une augmentation de la dureté.

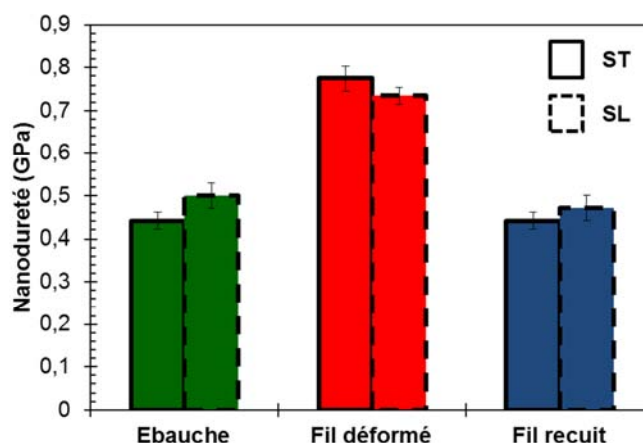


Figure II - 14. Mesures de nanodureté pour les sections transverse et longitudinale de l'ébauche, du fil déformé et du fil recuit.

La Figure II - 15 présente les courbes de traction représentatives du comportement en traction des échantillons étudiés. Un phénomène de striction est observable sur la courbe noire correspondant à l'ébauche, ce qui est vérifié sur les éprouvettes après rupture. En effet, des réductions de section de l'ordre de 55% sont mesurées après rupture. Les essais ayant été réalisés sur des appareils différents, nous ne pourrions pas comparer quantitativement les valeurs du module d'Young, ce qui n'altère en rien l'interprétation de l'allure des courbes et des caractéristiques mécaniques présentées respectivement sur la Figure II - 15 et dans le Tableau II - 4 qui récapitule les valeurs de la limite d'élasticité ($R_{p0,2}$), de la résistance à rupture (R_m) et de l'allongement à rupture (A%) de l'ébauche, du fil déformé et du fil recuit. Ces valeurs moyennées ont été extraites à partir de trois courbes de traction tracées pour chaque échantillon. Les valeurs de dureté Vickers, calculées à partir des valeurs de nanodureté, sont également reportées dans le tableau.

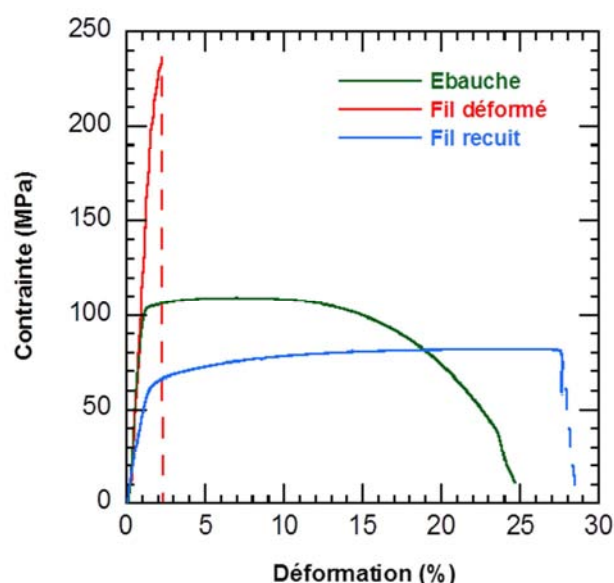


Figure II - 15. Courbes de traction caractéristiques de l'ébauche, du fil déformé et du fil recuit.

Echantillon	$R_{p0,2}$	R_m	A%	HV
Ebauche	92 ± 3	111 ± 2	24 ± 2	45 ± 2
Fil déformé	217 ± 2	233 ± 7	$1 \pm 0,2$	79 ± 3
Fil recuit	62 ± 4	80 ± 3	26 ± 1	45 ± 2

Tableau II - 4. Caractéristiques mécaniques de l'ébauche, du fil déformé et du fil recuit

Les résultats montrent que les différentes étapes du procédé de mise en forme menant à l'obtention d'un fil fin conduisent à une nette modification des propriétés mécaniques de l'alliage AA1370. En effet, pour le fil déformé, la contrainte maximale à rupture et la limite d'élasticité sont nettement augmentées tandis que l'allongement à rupture est significativement réduit par rapport aux propriétés mesurées pour l'ébauche et le fil recuit. Ce durcissement du matériau est évidemment lié aux modifications de la microstructure engendrées par le tréfilage et notamment à la forte diminution de la taille des grains mise en évidence par les analyses EBSD. De même que les évolutions de dureté observées, l'augmentation de la limite d'élasticité, lorsque l'on passe de l'ébauche au fil déformé, semble être en accord avec la loi de Hall-Petch. A contrario, pour l'ébauche et le fil recuit, les propriétés mécaniques assez faibles (faibles valeurs de R_m et $R_{p0,2}$ et forte ductilité) sont en accord avec la taille de grains mesurée et les cartographies de désorientation interne des grains (Figure II - 13), qui ont révélé une faible désorientation interne des grains pouvant être associée à une faible densité de dislocations pour ces deux échantillons.

3 COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ALLIAGE AA1370

En confrontant les résultats obtenus pour ce qui concerne la microstructure des trois échantillons étudiés (ébauche, fil déformé et fil recuit) et les données de la littérature, il semble que les évolutions observées au cours du tréfilage et du recuit pour ce qui concerne l'anisotropie de taille et de forme de grains, la texture cristallographique, la nature des interfaces, etc., puissent générer une évolution du comportement en corrosion de l'alliage AA1370 au cours du procédé de mise en forme des fils fins.

Ainsi la troisième partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation du comportement en corrosion de l'alliage AA1370 selon son état métallurgique (ébauche, fil déformé, fil recuit). Elle est construite en deux étapes. Dans un premier temps, le comportement en corrosion de l'alliage AA1370 est étudié en considérant l'effet de l'agressivité du milieu, sur la base d'essais réalisés sur l'ébauche uniquement. L'objectif est de situer notre étude par rapport aux résultats de la littérature. Dans un second temps, des essais de corrosion similaires sont réalisés sur les fils déformé et recuit et les résultats obtenus comparés à ceux de l'ébauche de façon à analyser le couplage microstructure/corrosion, c'est-à-dire à étudier l'influence des variables métallurgiques sur le comportement en corrosion de l'alliage.

Comme pour la caractérisation de la microstructure de l'alliage, le comportement en corrosion d'un fil intermédiaire de diamètre 1,34 mm et du fil déformé ayant subi un recuit de 4h à 270°C en laboratoire a été étudié en parallèle des essais réalisés sur l'ébauche, le fil dit déformé et le fil dit recuit. Le fil de diamètre 1,34mm et le fil déformé ayant subi un recuit en laboratoire présentent respectivement un comportement en corrosion relativement proche de celui du fil dit déformé de diamètre 0,52mm et du fil dit recuit prélevé dans le câble. Les résultats concernant ces deux échantillons sont regroupés dans l'annexe 1 et l'annexe 2.

3.1 Première approche du comportement en corrosion de l'alliage AA1370

a. Essais électrochimiques

Dans une première approche, seul le comportement en corrosion de l'ébauche est présenté de façon à confronter les processus de corrosion observés aux données de la littérature. Compte tenu des diversités d'environnement agressif au sein d'un véhicule, deux solutions agressives ont été retenues de par leur représentativité vis-à-vis des conditions en service : une solution NaCl 0,5 mol.L⁻¹ et une solution mixte Na₂SO₄ 10⁻¹ mol.L⁻¹ + NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹. Le comportement en corrosion de l'ébauche (section transversale) a donc été étudié dans ces deux milieux en se basant sur le suivi du potentiel de corrosion de l'alliage au cours du temps et le tracé des courbes de polarisation après 1 heure d'immersion.

Tout d'abord, le potentiel de corrosion de l'ébauche a été mesuré dans les deux milieux (Figure II – 16a). Les courbes montrent que l'augmentation de la concentration en ions chlorures conduit à un déplacement du potentiel de corrosion vers des potentiels plus négatifs. Ces résultats ont été observés par différents auteurs (R. Rambat, 2006), (O.Seri, 1994)) et peuvent s'expliquer par l'agressivité des ions chlorures vis-à-vis de l'alliage AA1370.

La Figure II – 16b présente les courbes de polarisation obtenues pour l'ébauche dans les deux milieux étudiés. En milieu NaCl 0,5 mol.L⁻¹, la courbe courant-tension est caractérisée, dans le domaine cathodique, par un plateau de réduction de l'oxygène avec des valeurs de densité de courant proches de 2.10⁻² mA/cm², suivi du potentiel de corrosion qui est voisin de -740 mV/ECS. Après le potentiel de corrosion, les densités de courant anodique augmentent très rapidement jusqu'à 50 mA/cm². Cette évolution du courant traduit une forte sensibilité de l'alliage à la corrosion localisée à son potentiel de corrosion. Dans le milieu Na₂SO₄ 10⁻¹ mol.L⁻¹ + NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹, les courbes courant-tension sont composées d'un plateau cathodique correspondant également à la réduction de l'oxygène, suivi du potentiel de corrosion. Dans le domaine anodique, un plateau de passivité très bien marqué, correspondant à une densité de courant de passivité égale à 2.10⁻⁴ mA/cm², est observé après le potentiel de corrosion ; une rupture de la courbe est observée pour un potentiel dit de rupture (E_r) voisin de 235 mV/SCE correspondant à une augmentation significative des densités de courant anodique jusqu'à des valeurs comprises entre 5 et 10 mA/cm².

3. Comportement en corrosion de l'alliage AA1370

Les courbes de polarisation montrent donc clairement que l'augmentation de la teneur en ions chlorures se traduit par un déplacement du potentiel de corrosion vers des potentiels plus négatifs, une modification des densités de courant anodique et une disparition du plateau de passivité. Ces résultats sont en accord avec une plus forte agressivité du milieu NaCl 0.5 mol.L⁻¹.

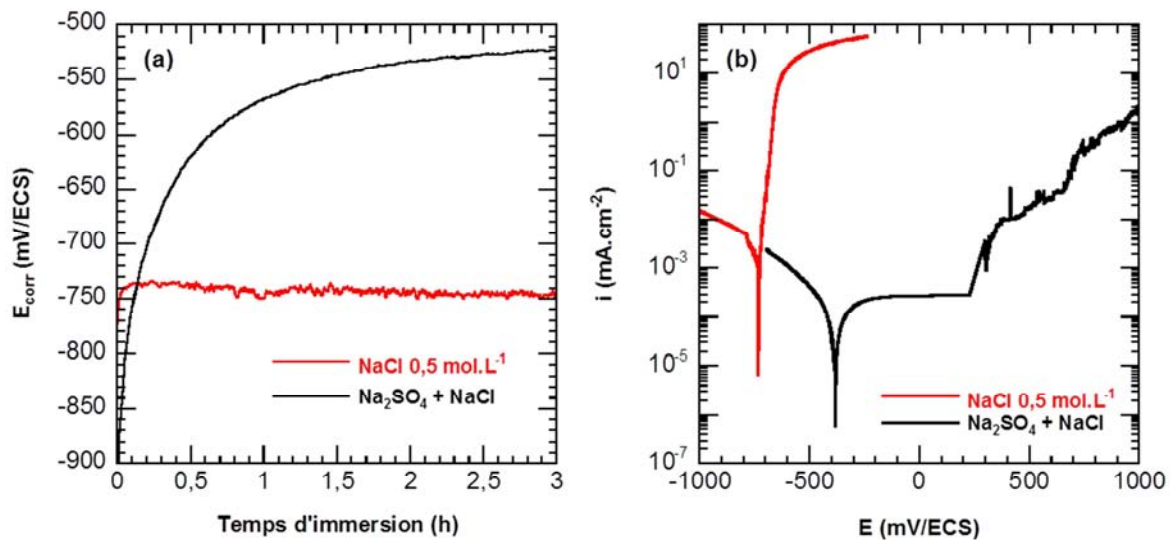


Figure II - 16. (a) Potentiel de corrosion et (b) courbes de polarisation obtenues dans les deux milieux sélectionnés pour l'ébauche.

b. Morphologie de l'endommagement en corrosion

Quelle que soit la concentration en ions chlorures et en ions sulfates, les observations MO (Figure II - 17a) et MEB (Figure II - 17b) réalisées après 3 heures d'immersion au potentiel de corrosion montrent une dissolution de la matrice autour des particules riches en fer, en accord avec les données de la littérature ((R. Rambat, 2006), (J.O. Park, 1996), (O. Seri, 1990)). Cependant, il est possible d'observer que cette dissolution de la matrice autour des précipités intermétalliques est plus forte dans le milieu NaCl 0,5 mol.L⁻¹ que dans le milieu contenant des ions chlorures et sulfates. Ainsi la réactivité des intermétalliques est plus forte dans ce milieu concentré en ions chlorures en accord avec l'agressivité des ions chlorures vis-à-vis de l'alliage AA1370.

Dans le milieu contenant des ions chlorures et sulfates, les observations réalisées après un balayage en potentiel dans le domaine anodique (Figure II - 17c) montrent que le potentiel de rupture E_r associé à une forte augmentation des densités de courant anodique correspond à la croissance de piqûres localisées autour des précipités intermétalliques riches en fer en accord avec la littérature ((R. Rambat, 2006), (J.O. Park, 1996), (O. Seri, 1990)). En milieu NaCl 0,5 mol.L⁻¹, un maintien prolongé au potentiel de corrosion est suffisant pour initier et faire croître des piqûres.

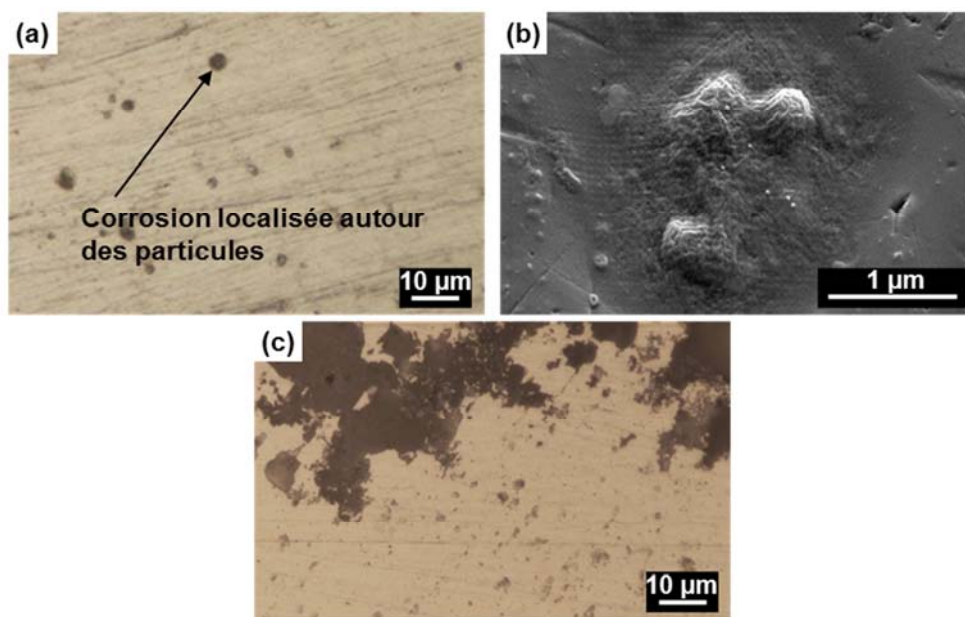


Figure II - 17. Micrographies (a) optique et (b) MEB de l'endommagement en corrosion localisé autour des précipités intermétalliques grossiers pour l'alliage AA1370 après 3 heures d'immersion au potentiel de corrosion dans une solution aqueuse neutre. (c) Micrographie optique obtenue après un essai de polarisation dans le domaine anodique. Electrolyte : Na_2SO_4 $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ + NaCl $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Micrographies obtenues pour l'ébauche.

Les résultats obtenus pour ce qui concerne la sensibilité à la corrosion de l'ébauche de l'alliage AA1370 associée à une forte réactivité au niveau des particules grossières confirment les données de la littérature. Afin d'étudier l'influence du procédé de mise en forme sur le comportement en corrosion de l'alliage, ces résultats sont comparés dans la partie qui suit avec ceux obtenus pour le fil déformé et le fil recuit dans les mêmes conditions opératoires.

3.2 Influence du procédé de mise en forme sur le comportement en corrosion de l'alliage

Il s'agit donc ici de comparer le comportement en corrosion de l'alliage AA1370 dans les différents états métallurgiques caractéristiques des étapes du procédé de mise en forme des fils fins. Toutefois, cette étude a soulevé quelques questions notamment en relation avec les différences de géométrie entre les échantillons. De plus, une attention particulière a été portée aux préparations de surface réalisées avant les essais électrochimiques. Ces questions sont abordées rapidement dans un premier paragraphe mais les réponses apportées à ces points-là au cours de l'étude ont été détaillées en annexe. Ainsi, cette partie est essentiellement consacrée aux résultats électrochimiques obtenus pour les trois états métallurgiques qui sont donc détaillés et qui ont fait l'objet d'une analyse approfondie pour essayer de déterminer l'influence sur le comportement en corrosion de l'alliage des différents paramètres métallurgiques analysés dans la partie « 2. Matériau d'étude : microstructure et propriétés mécanique » tout en prenant en compte l'influence de l'agressivité du milieu.

a. Questions préliminaires

- Représentativité de la surface exposée

Il est évident que, lors des essais électrochimiques, la surface exposée à l'électrolyte doit être représentative de la microstructure de l'échantillon. Or, étant donné que les phénomènes de corrosion pour l'alliage AA1370 sont en grande partie liés aux particules riches en fer, dont la distribution est très hétérogène, et, compte-tenu du diamètre très réduit pour ce qui concerne les sections transverses des fils fins, la question de la représentativité des surfaces exposées mérite d'être posée. Pour y répondre, différentes électrodes de travail correspondant aux fils de diamètre 0,52 mm (fil déformé et fil recuit) ont été préparées en associant un nombre variable de sections transverses de fils fins individuels de façon à pouvoir tester des surfaces différentes. Les

mesures de potentiel de corrosion correspondant à des surfaces exposées à l'électrolyte de plus en plus grandes ont permis de mettre en évidence une diminution de la dispersion de la mesure lorsque la surface considérée augmente. Ceci s'explique logiquement en considérant qu'une surface importante permet d'avoir une quantité de particules intermétalliques plus reproductible d'un échantillon à l'autre. En prenant en compte l'ensemble des résultats obtenus, il a été choisi de préparer les électrodes de travail pour le fil déformé et le fil recuit en section transversale en associant 22 sections transversales d'un même fil de façon à avoir une surface suffisamment grande pour être représentative de la microstructure testée. Les résultats relatifs à cette étude préliminaire sont présentés en Annexe 3.

- Effet de la géométrie de l'électrode de travail

Dans le but de vérifier que les différences de géométrie entre les échantillons, plus exactement les différences de diamètre entre les échantillons, ne perturbent pas la réponse électrochimique des différents états métallurgiques et ne conduisent pas, par là-même, à des interprétations erronées, une électrode correspondant à la section transversale d'un fil de diamètre 0,7 mm usiné par tournage à partir de l'ébauche de diamètre 9,5 mm a été préparée. Les résultats des essais de corrosion obtenus sur l'ébauche usinée à un diamètre de 0,7 mm sont similaires à ceux obtenus sur l'ébauche de diamètre 9,5 mm (Annexe 4). On considèrera donc, dans la suite, que les différences de comportement en corrosion mises en évidence ne sont pas liées aux différences de diamètre entre les trois types d'échantillon.

- Influence du polissage mécanique sur la microstructure en extrême surface

Les étapes de polissage mécanique des échantillons préalables aux essais électrochimiques peuvent entraîner la formation d'une couche écrouie en extrême surface dite ASL pour « Altered Surface Layer ». Cette couche écrouie peut avoir une influence sur la réponse électrochimique du matériau d'après plusieurs auteurs ((A. Afseth, 2001), (A. Afseth, 2002), (H. Leth-Olsen, 1998), (J. Seong, 2015), (E.V. Koroleva, 1999)). Des observations au MEB/FIB ont permis de mettre en évidence la présence de cette couche ASL, de 50 nm d'épaisseur, en surface des différents échantillons. Des essais électrochimiques ont alors été réalisés sur des échantillons pour lesquels l'ASL avait été préalablement réduite en ajoutant une étape de polissage par vibration à la préparation de surface des électrodes. Les résultats obtenus à partir de ces électrodes présentent de très faibles différences par rapport à ceux obtenus pour des échantillons recouverts de l'ASL (Annexe 5). Ces différences ont été considérées comme négligeables. Par la suite, une attention particulière a été portée à la préparation de surface des échantillons en respectant strictement le même protocole pour tous les échantillons.

b. Couplage microstructure/environnement/corrosion

Toutes les vérifications jugées nécessaires ayant été faites, les efforts ont donc ensuite porté sur la comparaison du comportement en corrosion des trois états métallurgiques, ébauche, fil déformé et fil recuit. Les valeurs de potentiel de corrosion obtenues après 3 heures d'immersion dans les solutions sélectionnées, NaCl 0,5 mol.L⁻¹ et Na₂SO₄ 10⁻¹ mol.L⁻¹ + NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹, sont présentées respectivement sur les Figure II - 18a et b, pour l'ébauche, le fil déformé et le fil recuit en section transversale et en section longitudinale.

Indépendamment de la section considérée, aucune différence n'est observée sur la mesure du potentiel de corrosion des trois échantillons dans le milieu NaCl 0,5 mol.L⁻¹ (Figure II - 18a). En revanche, dans le milieu Na₂SO₄ 10⁻¹ mol.L⁻¹ + NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹ (Figure II - 18b), quelle que soit la section considérée, le potentiel de corrosion de l'ébauche est supérieur à celui du fil déformé, le potentiel de corrosion de l'ébauche étant égal à -470 mV/ECS et celui du fil déformé à -700 mV/ECS en section transversale. Indépendamment de la section, le potentiel de corrosion du fil recuit (-570 mV/ECS en section transversale) est situé entre ceux des deux autres échantillons. Ces résultats suggèrent une différence de réactivité électrochimique entre les trois états métallurgiques, visiblement masquées en milieu NaCl 0,5 mol.L⁻¹ du fait de la trop grande agressivité du milieu mais clairement mise en évidence dans le milieu contenant des ions chlorures et sulfates. Par ailleurs, dans le milieu Na₂SO₄ 10⁻¹ mol.L⁻¹ + NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹, les résultats montrent que, indépendamment de l'état microstructural de l'alliage, les valeurs de potentiel de corrosion en section transversale sont moins négatives que celles obtenues en section

longitudinale (Figure II - 18b). Ces différences sont cependant moins significatives que celles observées entre les trois échantillons mais semblent attester d'une réactivité électrochimique différente d'une section à l'autre.

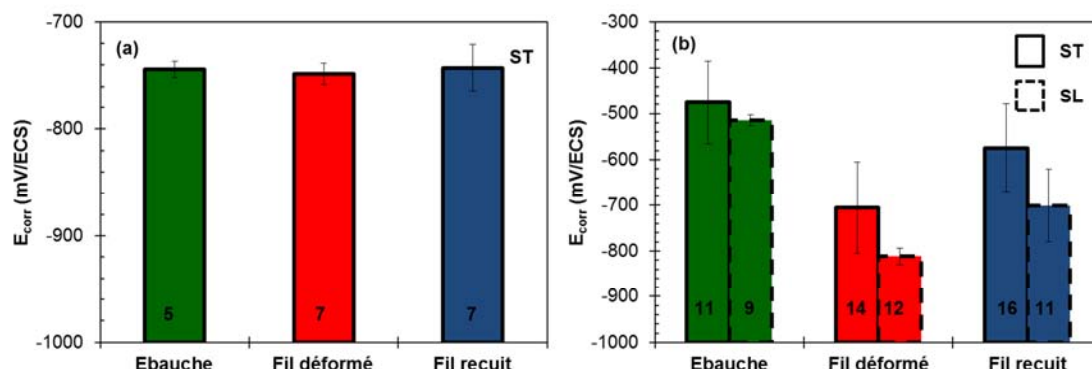


Figure II - 18. Potentiels de corrosion de l'ébauche, du fil déformé et du fil recuit mesurés après 3 heures d'immersion dans (a) la solution NaCl 0,5 mol.L⁻¹ (sens transverse) et (b) la solution Na₂SO₄ 10⁻¹ mol.L⁻¹ + NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹ (sens transverse et longitudinal). Le nombre d'essais est indiqué dans les barres.

Ces résultats sont en parfait accord avec les conclusions tirées des courbes de polarisation (Figure II - 19).

Effectivement, en milieu NaCl 0,5 mol.L⁻¹ (Figure II - 19a), les différences entre les courbes courant-tension tracées pour les trois échantillons sont peu marquées bien que l'on puisse relever malgré tout des densités de courant de corrosion plus faibles, des densités de courant anodique globalement plus faibles et une augmentation des densités de courant anodique après le potentiel de corrosion moins rapide pour l'ébauche et le fil recuit que pour le fil déformé.

En milieu contenant des ions chlorures et sulfates (Figure II - 19b), les différences sont très significatives. Logiquement, compte-tenu de la procédure expérimentale, on retrouve, sur les courbes courant-tension, des valeurs de potentiel de corrosion très différentes pour les trois échantillons avec :

$$E_{\text{corr}}(\text{ébauche}) > E_{\text{corr}}(\text{fil recuit}) > E_{\text{corr}}(\text{fil déformé}).$$

3. Comportement en corrosion de l'alliage AA1370

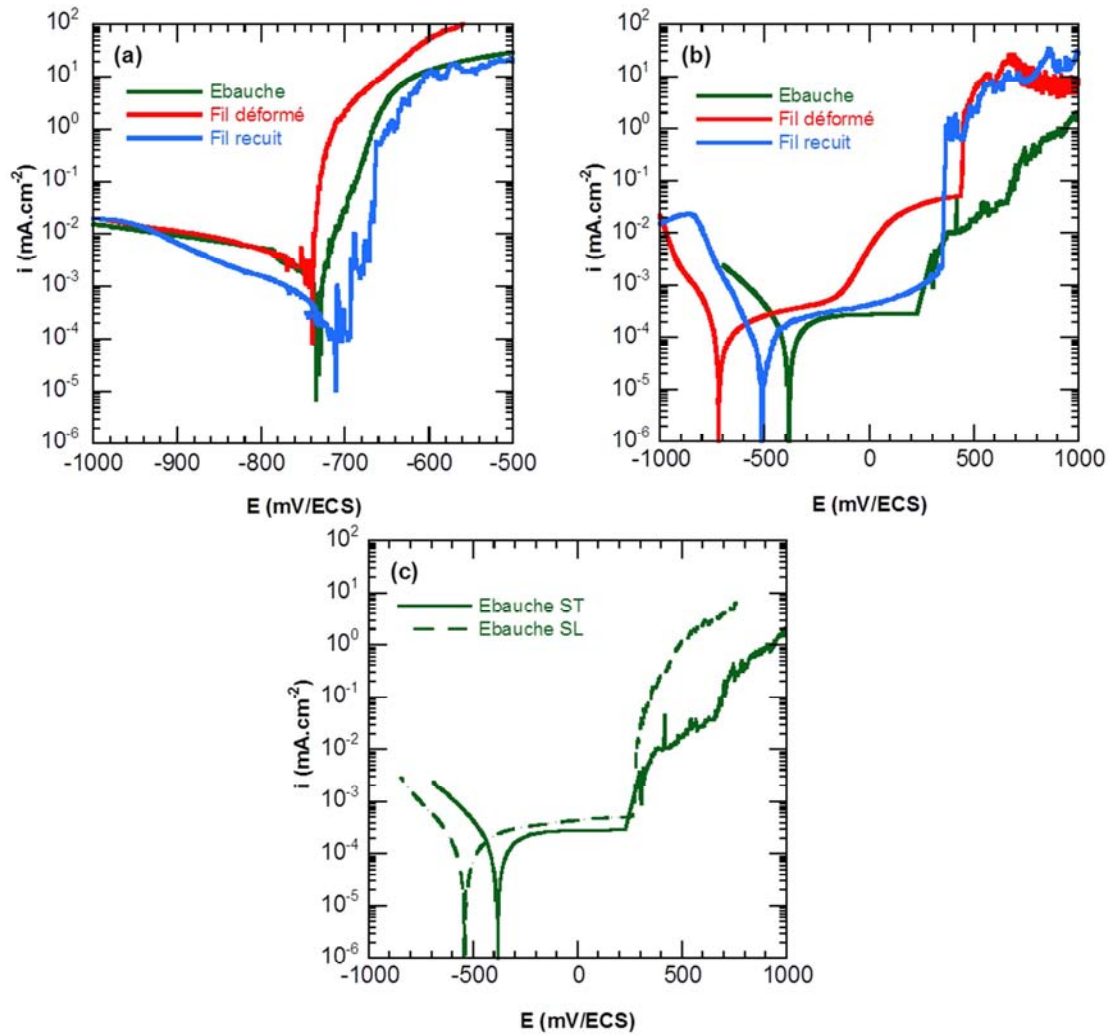


Figure II - 19. Courbes de polarisation pour l'ébauche, le fil déformé et le fil recuit en section transverse dans (a) la solution $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et (b), et (c) pour l'ébauche en section transverse et longitudinale, dans la solution $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Comme décrit précédemment pour l'ébauche, dans le domaine anodique, le potentiel de corrosion est suivi d'un plateau de passivité puis d'une brusque augmentation des densités de courant anodique après un potentiel de rupture E_r pour les deux fils. Comme pour l'ébauche, des observations MO montrent que le potentiel E_r correspond à un potentiel d'initiation des piqûres pour les deux fils. Cependant, les résultats montrent que la densité de courant de passivité est similaire pour l'ébauche et le fil recuit et inférieure à celle mesurée pour le fil déformé. De plus, les valeurs de E_r mesurées pour l'ébauche et le fil recuit sont similaires (environ 350 mV/ECS) et significativement décalées vers des potentiels positifs par rapport au fil déformé ($E_r = -50 \text{ mV/ECS}$).

Ainsi, dans un milieu faiblement agressif, les résultats ont mis en évidence un meilleur comportement en corrosion pour l'ébauche par rapport au fil déformé, associé à un potentiel de corrosion plus noble, une densité de courant de passivité plus faible et une meilleure résistance à la corrosion par piqûre. Ces résultats suggèrent donc que le tréfilage induit un effet néfaste sur le comportement en corrosion de l'alliage AA1370. Le traitement de recuit permet un anoblissement du potentiel de corrosion du fil déformé, et une augmentation de la résistance à la corrosion par piqûre associée à des valeurs E_r et de $i_{\text{passivité}}$ similaires pour l'ébauche et le fil recuit, même si la valeur E_{corr} pour le fil recuit reste inférieure à celle de l'ébauche.

Les résultats décrits ci-dessus ont été obtenus sur des sections transverses. Des conclusions tout à fait similaires ont été obtenues à partir des essais réalisés sur des sections longitudinales. Par ailleurs, les résultats montrent que, si aucune différence n'a été mise en

évidence concernant la valeur du potentiel de rupture E_r entre les sections transverse et longitudinale, en revanche les densités de courant de passivité sont légèrement plus élevées en section longitudinale qu'en section transverse (Figure II - 19c). Ainsi, comme observé précédemment avec le suivi du potentiel de corrosion, la réactivité de l'alliage AA1370 semble plus importante en section longitudinale qu'en section transverse, pour les trois états métallurgiques étudiés.

Pour conclure, les valeurs moyennes et les écart-types du potentiel de corrosion des échantillons pour les sections transverse et longitudinale ont été calculés à partir d'un nombre conséquent de mesures. Ainsi, même en tenant compte de la dispersion observée sur les valeurs de potentiel de corrosion obtenues, les différences observées entre les trois états métallurgiques sont avérées. Les essais préliminaires présentés en début de cette partie renforcent la validité de ces résultats. Les analyses des courbes courant-tension vont dans le même sens. Par conséquent, il apparaît que les différences de comportement en corrosion entre les trois échantillons sont significatives et peuvent être liées aux évolutions de certains paramètres microstructuraux de l'alliage. Ces résultats sont consolidés par les données de la littérature, qui révèlent qu'une déformation plastique sévère des alliages d'aluminiums génère des modifications significatives concernant leur microstructure et par conséquent leur comportement en corrosion (O.V. Mishin, 2013), (G.I. Rosen, 1995), (U. Chakkingal, 1999), (K.D. Ralston, 2011), (K.D. Ralston, 2010), (Mahmoud, 2008)). Les résultats de cette caractérisation couplés aux résultats de la Partie 2 de ce chapitre ont ainsi pu mettre en évidence une influence des variables métallurgiques sur le comportement en corrosion de l'alliage. Ainsi, sur la base de ces travaux de thèse et des données de la littérature, la dernière partie de ce chapitre s'attache à identifier les variables métallurgiques qui jouent un rôle dans la sensibilité à la corrosion de l'alliage AA1370.

3. Comportement en corrosion de l'alliage AA1370

4 DISCUSSION : IDENTIFICATION DES PARAMETRES MICROSTRUCTURAUX CRITIQUES VIS-A-VIS DE LA CORROSION

La sensibilité à la corrosion des alliages d'aluminium de la série 1xxx est la plupart du temps associée à la réactivité des intermétalliques riches en fer et aux phénomènes de couplage galvaniques avec la matrice au voisinage de ces précipités. Certains auteurs ont ainsi montré qu'une fragmentation de ces intermétalliques durant une déformation plastique sévère pouvait expliquer l'évolution du comportement en corrosion des alliages d'aluminium après mise en forme ((M. Cabibbo, 2005), (M. Murayama, 2001), (B. Adamczyk-Cieslak, 2011)). Dans le cadre de nos travaux, les résultats ont démontré que les différences de comportement en corrosion entre l'ébauche, le fil déformé et le fil recuit en alliage AA1370 ne pouvaient pas être expliquées en prenant en compte ce paramètre microstructural puisqu'aucune différence significative en termes de taille et distribution des particules intermétalliques grossières n'a été mise en évidence entre les trois échantillons.

Des résultats supplémentaires obtenus à l'échelle du polycristal se sont avérés plus utiles, et des relations « résistance à la corrosion/paramètre microstructural critique » peuvent être proposées sur la base des résultats obtenus dans ce travail. Dans un premier temps, la comparaison des propriétés microstructurales et électrochimiques du fil déformé avec celles de l'ébauche et du fil recuit, permet d'établir une relation entre la résistance à la corrosion et la taille de grains. Il apparaît ainsi qu'une faible résistance à la corrosion peut être associée à une structure constituée de grains ultrafins. Ces résultats peuvent être ajoutés à une liste de travaux dont les conclusions sont contradictoires, ou au moins pas entièrement compatibles les unes avec les autres. Plusieurs auteurs ((Mahmoud, 2008), (W.R. Osorio, 2005), (K.V. Kutniy, 2009)) ont montré qu'une amélioration de la résistance à la corrosion a été obtenue avec une microstructure composée de gros grains, en accord avec nos résultats. D'après Yamasaki (T. Yamasaki, 2001), cette tendance peut être reliée à la densité d'interfaces qui dépend de la taille des grains, en se basant sur l'hypothèse que les interfaces agissent comme des sites préférentiels pour la dissolution anodique. En revanche, d'autres auteurs concluent qu'une relation de type Hall-Petch peut exister entre les cinétiques de corrosion et la taille de grains. Leurs résultats montrent en effet une diminution des cinétiques de corrosion lorsque la taille des grains diminue ((J.G. Brunner, 2012), (K.D. Ralston, 2011), (K.D. Ralston, 2010)). Chung et al. (M.-K. Chung, 2004) attribuent en effet l'amélioration de la résistance de la couche passive à la forte densité d'interfaces.

Cette apparente contradiction entre différents résultats de la littérature pourrait résulter de la diversité des interfaces. Effectivement, dans la plupart de ces travaux, y compris les nôtres, il a été mis en évidence que la taille des grains, associée à la densité d'interfaces, influence de manière significative le comportement en corrosion. Mais, comme expliqué précédemment, les interfaces peuvent être très différentes d'un échantillon à l'autre en particulier si l'on considère leur niveau de désorientation. Selon plusieurs auteurs, un joint de grain, au niveau duquel le désordre à l'échelle atomique est élevé, devrait avoir une plus forte réactivité avec les impuretés ou les éléments d'alliage qu'un joint de grains présentant un niveau de « coïncidence » élevé ou bien qu'un joint de grain de faible désorientation ((S.H. Kim, 2001), (V. Keast, 2001)). Cela suggère que le niveau de désorientation des interfaces pourrait être corrélé à leur sensibilité à la corrosion. Ainsi, la forte réactivité des joints de grains ayant un niveau de désorientation élevé peut être liée à leur structure désordonnée et associée à leur énergie interne élevée, tandis que la résistance à la corrosion des sous-joints de grains peut être associée à leur faible niveau d'énergie ((S.H. Kim, 2001), (C. Luo, 2012), (B.W. Bennett, 1987), (S.R. Ortnier, 1989)). Une approche identique peut être appliquée à une échelle encore plus locale, c'est-à-dire aux interfaces qui délimitent les cellules dans les grains et qui sont caractérisées par un très faible niveau de désorientation. On considèrera donc que la réactivité des interfaces influence fortement la résistance globale à la corrosion du grain et donc la résistance à la dissolution anodique de l'alliage. Une relation entre la résistance à la corrosion et le niveau de désorientation des interfaces peut donc être ajoutée à l'approche précédente concernant l'influence de la taille de grains liée à la densité d'interfaces sur le comportement en corrosion. Dans nos travaux, le fil déformé est caractérisé à la fois par une importante densité d'interfaces, indépendamment de

leur niveau de désorientation, et par un niveau global de désorientation des interfaces plus élevé que celui de l'ébauche et du fil recuit. Cela contribue très certainement à expliquer sa faible résistance à la corrosion.

Notons maintenant que l'approche précédente, relative au niveau de désorientation, peut être appliquée au grain lui-même, comme elle a été appliquée aux interfaces. La désorientation interne des grains a été mesurée et les valeurs moyennes ont été déterminées pour les trois échantillons. Les résultats ne mettent en évidence aucune relation entre désorientation interne moyenne des grains et résistance à la corrosion des échantillons. En ce sens, l'analyse de ce paramètre ne fournit pas d'explication pertinente pour ce qui concerne la faible résistance à la corrosion du fil déformé. En revanche, les cartographies de désorientation interne mettent en évidence qu'un couplage galvanique entre des bandes de déformation caractérisées par un degré de désorientation élevé et d'autres bandes de déformation ayant un degré de désorientation très faible pourrait se produire pour le fil déformé expliquant au moins en partie sa faible résistance à la corrosion. A l'inverse, pour l'ébauche et le fil recuit, une distribution spatiale plus homogène des désorientations internes a été observée, supprimant toute idée de couplage galvanique ce qui contribue à expliquer la meilleure résistance à la corrosion de ces deux états métallurgiques.

Si l'on étend maintenant la discussion aux différences de comportement en corrosion observées entre les sections longitudinale et transverse, quel que soit l'état métallurgique considéré, les résultats montrent que la détermination de paramètres critiques pour établir une relation « résistance à la corrosion/paramètres microstructuraux » définitive correspond à une démarche ambitieuse et complexe car le procédé de mise en forme induit une multitude d'évolutions microstructurales, et, parmi celles-ci, une évolution significative de la texture qui mérite d'être mentionnée. La comparaison des résultats électrochimiques entre les sections transverse et longitudinale met en évidence une plus faible résistance à la corrosion pour les sections longitudinales, mais, les analyses EBSD montrent que les densités d'interfaces sont plus faibles pour ces sections que celles mesurées pour les sections transverses. Une telle observation conduit à priori à une contradiction évidente avec les résultats précédents. Cependant, une forte intensité de texture a été observée pour les trois échantillons, de telle sorte que l'orientation cristallographique des grains exposés à l'électrolyte diffère de manière significative entre les sections transverse et longitudinale, ce qui pourrait expliquer les différences de comportement en corrosion entre les deux sections pour tous les échantillons. En outre, il convient de noter que l'intensité de texture est moins accentuée pour l'ébauche, ce qui est bien en accord avec une différence de résistance à la corrosion plus faible entre les deux sections pour cet échantillon par rapport aux différences observées entre les deux sections des fils. Ces résultats donnent ainsi une autre vision de la complexité de la relation « résistance à la corrosion/paramètres microstructuraux ».

5 CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE II

Le comportement en corrosion de l'alliage AA1370 a été étudié dans les solutions NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en fonction de son état métallurgique, c'est-à-dire en considérant l'ébauche, le fil déformé et le fil recuit, ce dernier étant utilisé pour la fabrication de câbles électriques.

Dans un premier temps, il est intéressant de rappeler que plusieurs auteurs avaient montré qu'une diminution de la taille des grains générait un anoblissement du potentiel de corrosion (J.G. Brunner, 2012), (K.D. Ralston, 2011), (K.D. Ralston, 2010)). Or, des conclusions opposées ont été obtenues par d'autres auteurs (Mahmoud, 2008), (W.R. Osorio, 2005), (K.V. Kutniy, 2009)), mettant en exergue la difficulté pour établir une relation précise entre la taille des grains et la résistance à la corrosion d'un alliage. L'influence de la nature des interfaces et de leur densité sur la sensibilité à la corrosion des alliages d'aluminium a également été démontrée ces dernières années (S.H. Kim, 2001), (C. Luo, 2012)).

Nous avons donc essayé dans ces travaux d'apporter des éléments nouveaux sur ces problématiques. Les essais électrochimiques réalisés ont mis en évidence une plus faible résistance à la corrosion pour le fil déformé par rapport aux autres échantillons. Dans un premier temps, l'étude s'est focalisée sur la nature, la taille et la distribution des précipités intermétalliques grossiers riches en fer, mais aucune différence significative n'a été observée entre les trois échantillons.

Ensuite, les analyses EBSD ont permis d'étudier à l'échelle du polycristal la microstructure des trois échantillons. Une relation entre la résistance à la corrosion et la taille de grain, associée à la densité surfacique d'interfaces, a été établie en considérant la structure de grains ultrafins, ayant donc une forte densité surfacique d'interfaces, du fil déformé comme étant à l'origine de la faible résistance à la corrosion de cet échantillon.

Les résultats obtenus offrent également une preuve que le degré de désorientation des interfaces contribue aussi à expliquer le comportement en corrosion de l'alliage AA1370 : le degré de désorientation élevé des interfaces de l'échantillon déformé après tréfilage contribue à expliquer sa faible résistance à la corrosion. De plus, il apparaît que la distribution spatiale des grains en relation avec leur désorientation interne pourrait jouer un rôle plus important que la valeur moyenne de la désorientation interne elle-même. Ainsi, pour le fil déformé, un couplage galvanique est ainsi suspecté entre des zones caractérisées par un degré de désorientation très élevé et d'autres zones présentant un faible degré de désorientation, ce qui contribuerait à affaiblir la résistance à la corrosion de l'échantillon.

On retiendra aussi qu'établir une relation « résistance à la corrosion/paramètres microstructuraux » définitive est une démarche complexe et que d'autres paramètres comme la texture doivent également être considérés.

Pour conclure, l'analyse combinée de la microstructure et du comportement en corrosion des différents états métallurgiques de l'alliage a permis d'apporter des éléments d'explication pertinents quant aux différences de comportement en corrosion observées. La caractérisation électrochimique de l'alliage dans deux milieux d'agressivités différentes a permis de montrer qu'une trop forte agressivité du milieu peut masquer des différences de comportement en corrosion.

6 REFERENCES

- A -

A. Afseth J.H. Nordlien, G.M. Scamans, K. Nisancioglu Effect of heat-treatment on electrochemical behaviour of aluminum alloy AA3005 [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2002. - Vol. 44:145-162.

A. Afseth J.H. Nordlien, G.M. Scamans, K. Nisancioglu Effect of heat-treatment on filiform corrosion of aluminum alloy AA3005 [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2001. - 2093-2109 : Vol. 43.

A. Barbucci G. Bruzzzone, M. Delucchi, M. Panizza, G. Cerisola Breakdown passivity of aluminum alloys by intermetallic phases in neutral chloride solution [Revue]. - [s.l.] : Intermetallics, 2000. - 305-312 : Vol. 8.

A. Laurino E. Andrieu, J.P. Harouard, J. Lacaze, M.C. Lafont, G. Odemer, C. Blanc Corrosion Behavior of 6101 Aluminum alloy strand for automotive wires [Revue]. - [s.l.] : Journal of The Electrochemical Society, 2013. - C5069-C575 : Vol. 160.

A. Nishikita Y. Ichichara, T. Tsuru An Application Of Electrochemical Impedance Spectroscopy To Atmospheric Corrosion Study [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1995. - 897-911 : Vol. 37.

A. Sehgal D. Lu, G. S. Frankel Pitting in Aluminum Thin Films [Revue]. - [s.l.] : Journal of Electrochemical Society, 1998. - 8 : Vol. 145.

A.A. Gazder F. Dalla Torre, C.F. Gu, C.H.J. Davies, E.V. Pereloma Microstructure and texture evolution of bcc and fcc metals subjected to equal channel angular extrusion [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering, 2006. - 126-139 : Vol. 415.

A. Laurino Utilisation de l'aluminium et de ses alliages dans le câblage électrique automobile [Ouvrage]. - [s.l.] : Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2012.

A.T. English G.Y. Chin On The Variation of Wire Texture with stacking fault energy in f.c.c. metals and alloys [Revue]. - [s.l.] : Acta Metallurgica, 1965. - 1013 : Vol. 13.

A51-050 NF Classification des cuivres [Ouvrage].

Aluminium et alliages d'aluminium. Composition chimique et forme des produits corroyés // Norme EN573..

- B -

B. Adamczyk-Cieslak J. Mizera, K. J. Kurzydowski Microstructures in the 6060 aluminium alloy after various severe plastic deformation treatments. [Revue]. - [s.l.] : Mater. Charact., 2011. - 327-332 : Vol. 62.

B. Bay N. Hansen, D.A. Hughes, D. Kuhlman-Wilsdorf Evolution of F.C.C. Deformation Structures In Polyslip [Revue]. - [s.l.] : Acta Metallurgica and Materialia, 1992. - 205-219 : Vol. 40.

B. Sundman I. Ohnuma, N. Dupin, U.R. Kattner and S.G. Fries An assessment of the entire Al-Fe system including D03 ordering [Revue]. - [s.l.] : Acta Materialia, 2009. - 2896-2908 : Vol. 57.

B. Zaid D. Saidi, A. Benzaid, S. Hadji Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2008. - 1841-1847 : Vol. 50.

B.W. Bennett H.W. Pickering Effect of Grain Boundary Structure on Sensitization and Corrosion of Stainless Steel [Revue]. - [s.l.] : Metall. Trans., 1987. - 1117-1124 : Vol. A18.

- C -

C. Blanc M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, S. Wub The origin of the complex character of the Ohmic impedance [Revue]. - [s.l.] : Electrochimica Acta, 2010. - 6313-6321 : Vol. 55.

C. Blanc N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier Galvanic coupling between copper and aluminum in a thin-layer cell [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2010. - 991-995 : Vol. 52.

C. Gabrielli M. Keddam, N. Portail, P. Rousseau, H. Takenouti, V. Vivier Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigations of a Microelectrode Behavior in a Thin-Layer Cell: Experimental and Theoretical Studies [Revue]. - [s.l.] : J. Phys. Chem., 2006. - 20478-20485 : Vol. 110.

C. Hitz A. Lasia Experimental study and modelling of impedance of the her on porous Ni electrodes [Revue]. - [s.l.] : Journal of Electroanalysis Chemistry, 2001. - 213-222 : Vol. 51.

C. Luo X. Zhou, G.E. Thompson, A.E. Hughes Observations of intergranular corrosion in AA2024-T351: The influence of grain stored energy [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2012. - 35-44 : Vol. 61.

C. Wagner W. Traud Über die Dewag von Korrosionsvorgangen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgangen and Über die Potentialbildung an Mischelektroden [Revue]. - [s.l.] : Zeitschrift fur Elektrochemie and angewandte physikalische Chemie, 1938. - 391-102 : Vol. 44.

C.J. McHargue L.K. Jetter, J.C. Ogle [Revue]. - [s.l.] : Transactions of the Metallurgical Society of A.I.M.E., 1959. - p.831 : Vol. 215.

C.M. Allen K.AQ. O'Reilly, B. Cantor, P.V. Evans Intermetallic phase selection in 1xxx Al alloys [Revue]. - [s.l.] : Progress in Materials Science, 1998. - 89-170 : Vol. 43.

- D -

D. Bakavos P.B. Prangnell Mechanisms of joint and microstructure formation in high power ultrasonic spot welding 6111 aluminium automotive sheet [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering, 2010. - 6320-6334 : Vol. A527.

D. Wong L. Swette Aluminum Corrosion in Uninhibited Ethylene Glycol-Water Solutions [Revue]. - [s.l.] : Journal of Electrochemical Society, 1979. - 1 : Vol. 126.

D.A. Hugues N. Hansen Microstructural evolution in nickel during rolling and torsion [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Technology, 1991. - 544-553 : Vol. 7.

D.N. Lee Y.H. Chung, M.C. Shin Preferred Orientation In Extruded Aluminum Alloy Rod [Revue]. - [s.l.] : Scripta Metallurgica, 1983. - 339-342 : Vol. 17.

Develay R. Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés. - [s.l.] : Techniques de l'Ingénieur, 1992.

Diha Abdallah Boumerzoug Zakaria Creep Behavior of an Industrial Aluminum Drawn Wire [Revue]. - 2013. - 90-94 : Vol. 629.

- E -

E. Bardal R. Johnsen, O. Gartland Per Prediction of Galvanic Corrosion Rates and Distribution by Means of Calculation and Experimental Models [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1984. - 628-633 : Vol. 40.

E. Bayet F. Huet, M. Keddah, K. Ogle, H. Takenouti A Novel Way of Measuring Local Electrochemical Impedance using A Single Vibrating Probe [Revue]. - [s.l.] : Journal of Electrochemical Society, 1997. - 4 : Vol. 144.

E.A. El-Danaf M.S. Solimana, A.A. Almajid Effect of deformation path change on plastic response and texture evolution for 1050 Al pre-deformed by ECAP and subsequently plane strain compressed [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering, 2010. - 2547-2558 : Vol. 527.

E.V. Koroleva G.E. Thompson, G. Hollrigl, M. Bloeck Surface morphological changes of aluminum alloys in alkaline solution: effect of second phase material [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1999. - 1475-1495 : Vol. 41.

El-Danaf E.A. Mechanical properties, microstructure and texture of single pass equal channel angular pressed 1050, 5083, 6082 and 7010 aluminum alloys with different dies [Revue]. - [s.l.] : Materials and Design, 2011. - 3838-3853 : Vol. 32.

Evans U.R. Practical problems of corrosio. V. Corrosion and protection at the contacts of dissimilar metals [Revue]. - [s.l.] : J. Soc. Chem. Ind. London, 1938. - 391-402 : Vol. 47.

- F -

F. Vitse S. Nesic, Y. Gunaltun, D. Larrey, P. Duchet-Suchaux Mechanistic Model for Prediction of Top-of-the-Line Corrosion Risk [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2003. - 1075-7087 : Vol. 59.

Fontaine G. Contribution à l'étude de la propagation des fautes d'empilement dans les métaux cubiques à faces centrées [Revue]. - [s.l.] : Journal de Physique, 1966. - 201 : Vol. 27.

- G -

G.Baril C. Blanc, M. Keddam, N. Pébère Local Electrochemical Impedance Spectroscopy Applied to the Corrosion Behavior of an AZ91 Magnesium Alloy [Revue]. - [s.l.] : Journal of Electrochemical Society, 2003. - B488-B493 : Vol. 150.

G.I. Rosen D.J Jensen, D.A. Hugues, N. Hansen Microstructure and local crystallography of cold-rolled aluminum [Revue]. - [s.l.] : Acta metall. mater., 1995. - 7 : Vol. 43.

G.J. Brug A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element [Revue]. - [s.l.] : Journal Electroanal Chemical, 1984. - 275-295 : Vol. 176.

- H -

H. Leth-Olsen J.H. Nordlien, K. Nisancioglu Filiform corrosion of aluminum sheet III. Microstructure of reactive surfaces [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1998. - 2051-2063 : Vol. 40.

H.J. Oh K. Jang, C.S. Chi Impedance characteristics of oxide layers on aluminum [Revue]. - [s.l.] : Bull. Korean Chem. SoC., 1999. - 11 : Vol. 20.

H.J. Shin H.T. Joeng, D.N. Lee Deformation and annealing textures of silver wires [Revue]. - [s.l.] : Mater Science Engineering, 2000. - 244-253 : Vol. A279.

H.K. Song H.Y. Hwang, K.H Lee, L.H. Dao The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes [Revue]. - [s.l.] : Electrochemica Acta, 2000. - 2241-2257 : Vol. 45.

H.S. Isaacs G. Adzic, C.S. Jeffcoate Visualizing Corrosion [Revue]. - [s.l.] : Corrosion, 2000. - 971-978 : Vol. 56.

Hall E.O. The Deformation and Ageing of Mild Steel [Revue]. - [s.l.] : Proc.Phys.Soc Lond., 1951. - 747 : Vol. 64.

Hansen N. Deformation Microstructures [Revue]. - [s.l.] : Scripta Metallurgica and Materialia, 1992. - 1447-1452 : Vol. 27.

Hiroshi Saito Toshio Shibata, Go Okamoto The inhibitive action of bound water in the passive film of stainless steel againsts chloride corrosion [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1979. - 693-708 : Vol. 19.

- I -

I. Bakos S. Szabo Corrosion behaviour of aluminium in copper containing environment [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2008. - 200-205 : Vol. 50.

I.L. Dillamore W.T.Roberts Rolling Textures In F.C.C. And B.C.C Metals [Revue]. - [s.l.] : Acta Metallurgica, 1965. - 22 : Vol. Vol. 10.

- J -

J. Seong F. Yang, F. Scheltens, G.S. Frankel, N. Sridharb Influence of the Altered Surface Layer on the Corrosion of AA5083 [Revue]. - [s.l.] : J. Electrochem. Soc., 2015. - C209-C218 : Vol. 162.

J.-B. Jorcin C. Blanc, N. Pébère, B. tribollet, V. Vivier Galvanic Coupling Between Pure Copper and Pure Aluminum [Revue]. - [s.l.] : J. Electrochemical Society, 2008. - C46-C51 : Vol. 155.

J.B. Jorcin E. Aragon, C. Merlatti, N. Pébère Delaminated areas beneath organic coating: A local electrochemical impedance approach [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2006. - 1779 : Vol. 48.

J.G. Brunner N. Birbilis, K.D. Ralston, S. Virtanen Impact of ultrafine-grained microstructure on the corrosion of aluminium alloy AA2024 [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2012. - 209-214 : Vol. 57.

J.J. Perdomo I. Song Chemical and electrochemical conditions on steel under disbonded coatings : the effect of applied potential, solution resistivity, crevice thickness and holiday size [Revue]. - [s.l.] : Corrosion science, 2000. - 1389-1415 : Vol. 42.

J.J. Perdomo I. Song Chemical and electrochemical conditions on steel under disbonded coatings: the effect of applied potential, solution resistivity, crevice thickness and holiday size [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2000. - 1389-1415 : Vol. 42.

J.O. Park C.H. Paik and R.C. Alkire Scanning Microsensors for measurement of local pH distributions at the microscale [Revue]. - [s.l.] : Journal of the Electrochemical Society, 1996. - L174-L176 : Vol. 143.

J.O. Park C.H. Paik, Y.H. Huang, R.C. Alkire Influence of Fe-Rich Intermetallic Inclusions on Pit Initiation on Aluminum Alloys in Aerated NaCl [Revue]. - [s.l.] : Journal of The Electrochemical Society, 1999. - 517-523 : Vol. 146.

J.P. Hou Q. Wang, H.J. Yang, X.M. Wu, C.H. Li, X.W. Li, Z.F. Zhang Microstructure evolution and strengthening mechanisms of cold-drawn commercially pure aluminum wire [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering, 2015. - 103-106 : Vol. 639.

J.Savoie Y. Zhou, J.J. Jonas, S. R. Macewen Textures induced by tension and deep drawing in aluminum sheets [Revue]. - [s.l.] : Acta Metallurgica, 1996. - pp.587-605 : Vol. 44. - 2.

J-B. Jorcin M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy [Revue]. - [s.l.] : Electrochemical Acta, 2006. - 1473-1479 : Vol. 51.

Jun Xu Weizhen Chen Behavior of wire in parallel wire stayed cable under general corrosion effects [Revue]. - [s.l.] : Journal of Constructional Steel Research, 2013. - 40-47 : Vol. 85.

Jun Xu Weizhen Chen Behavior of wires in parallel wire stayed cable under general corrosion effects [Revue]. - [s.l.] : Journal of Constructional Steel Research, 2013. - 40-47 : Vol. 85.

- K -

K. Belmokre N. Azzouz, A. Hannani, J. Pagetti Impedance measurements on oxide films on aluminum obtained by pulsed tensions [Revue]. - [s.l.] : Materials and Corrosion, 2003. - 12-18 : Vol. 54.

K. Yoshida K. Doi Improvement of ductility of aluminum wire for automotive wiring harness by alternate drawing [Revue]. - [s.l.] : Procedia Engineering, 2014. - 706-711 : Vol. 81.

K.D. Ralston D. Fabijanic, N. Birbilis Effect of grain size on corrosion of high purity aluminum [Revue]. - [s.l.] : Electrochemica Acta, 2011. - 1729-1736 : Vol. 56.

K.D. Ralston N. Birbilis, C.H.J. Davies Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals [Revue]. - [s.l.] : Scripta Mater., 2010. - 1201-1204 : Vol. 63.

K.V. Kutniy I.I. Papirov, M.A. Tikhonovsky, A.I. Pikalov, S.V. Sivtsov, L.A. Pirozhenko, V.S. Shokurov, V.A. Shkuropatenko Influence of grain size on mechanical and corrosion properties of magnesium alloy for medical implants [Revue]. - [s.l.] : Mat.-wiss. u. Werkstofftech, 2009. - 4 : Vol. 40.

Kadri A. Etude électrochimique des processus de corrosion d'un alliage Fe-36Ni sous des couches minces d'électrolyte, à l'air libre ou en situation de confinement [Rapport]. - [s.l.] : Thèse de doctorant de l'Université Paris VI, 1986.

Koch S. Al for wire harnesses in automotive industry [Revue]. - [s.l.] : BHM, 2007. - Vol. 152.

Krüger U. Friction, Explosive and Ultrasonic Welding Processes of Aluminum [Revue]. - [s.l.] : Training in Aluminum Application Technologies, 1994. - 38-41 : Vol. 4400.

- L -

Lasia A. Impedance of porous electrodes [Revue]. - [s.l.] : Journal of Electroanalysis Chemistry, 1995. - 27-33 : Vol. 397.

- M -

M. B. Vukmirovic N. Vasiljevic, N. Dimitrov, K. Sieradzka Diffusion-Limited Current Density of Oxygen Reduction on Copper [Revue]. - [s.l.] : Journal of The Electrochemical Society, 2003. - B10-B15 : Vol. 150.

M. Cabibbo E. Evangelista, M. Vedani Influence of severe plastic deformations on secondary phase precipitation in a 6082 Al-Mg-Si alloy [Revue]. - [s.l.] : Metall. Mater. Trans., 2005. - 1353-1364 : Vol. A36A.

M. Guerin J. Alexis, E. Andrieu, L. Laffont, W. Lefebvre, G. Odemer, C. Blanc Identification of the metallurgical parameters explaining the corrosion susceptibility in a 2050 aluminium alloy [Revue]. - [s.l.] : Corrosion science, 2016. - 291-300 : Vol. 102.

M. Hatherly A.S.Malin Deformation of copper and low stacking-fault energy, copperbase alloys [Revue]. - [s.l.] : Metals Technology, 1979. - 308-3019 : Vol. 6.

M. J. Marcinkowski N. Brown Theroy and direct observation of dislocations in the Fe₃Al superlattices [Revue]. - [s.l.] : Acta Metallurgica, 1961. - 1013 : Vol. 9.

M. Murayama Z. Horita, K. Hono Microstructure of two-phase Al 1.7 at% Cu alloy deformed by Equal Channel Angular Pressing. [Revue]. - [s.l.] : Acta Mater., 2001. - 21-29 : Vol. 49.

M. Stratmann H. Streckel, K. T. Kim, S. Crockett, Corros. Sci. 30, 715, (1990). On The Atmospheric Corrosion of Metals wich are covered with thin electrolyte layers-III. [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1990. - 715-734 : Vol. 30.

M. Winning A.D. Rollett Transition between low and high angle grain boundaries [Revue]. - [s.l.] : Acta Mater., 2005. - 2901-2907 : Vol. 53.

M. Yamashita H. Nagano, R. A. Oriani, Corros. Sci. 9, pp. 1447-1453, (1998). Dependence of Corrosion Potential and Corrosion Rate of a low-alloy steel upon depth of aqueous solution [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1998. - 1447-1453 : Vol. 40.

M.A. Abdulstaar E.A. El-Danaf, N.S. Waluyo, L. Wagner Severe plastic deformation of commercial purity aluminum by rotary swaging : Microstructure evolution and mechanical properties [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering, 2013. - 351-358 : Vol. A565.

M.E. Orazem N. Pébère, B. Tribollet Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data [Revue]. - [s.l.] : Journal of The Electrochemical Society, 2006. - B129-B136 : Vol. 153 (4).

M.G.A. Khedr A.M.S. Lashien Corrosion Behavior of Aluminum in the Presence of Accelerating Metal Cations and Inhibition [Revue]. - [s.l.] : Journal of Electrochemistry Society, 1989. - 4 : Vol. 136.

M.G.A. Khedr A.M.S. Lashien The role of metal cations in the corrosion and corrosion inhibition of aluminum in aqueous solutions [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1992. - 137-151 : Vol. 33.

M.-K. Chung Y.-S. Choi, J.-G. Kima, Y.-M. Kimb, J.-C. Lee Effect of the number of ECAP pass time on the electrochemical properties of 1050 Al alloys [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering, 2004. - 382-391 : Vol. 366.

M.-K. Chunga Y.-S. Choi, J.-G. Kima, Y.-M. Kimb, J.-C. Lee Effect of the number of ECAP pass time on the electrochemical properties of 1050 Al alloys [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering, 2004. - 382-391 : Vol. 366.

Maddonald D.D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy [Revue]. - [s.l.] : Electrochimica Acta, 2006. - 1376-1388 : Vol. 51.

Mahmoud T.S. Effect of friction stir processing on electrical conductivity and corrosion resistance of AA6063-T6 Al alloy [Revue]. - [s.l.] : Journal pf Mechanical Engineering Science, 2008. - 1117 : Vol. 222.

- N -

N. A. Anastasijević Z. M. Dimitrijević, R. R. Adžić Oxygen reduction on a ruthenium electrode in acid electrolytes [Revue]. - [s.l.] : Electrochimica Acta, 1986. - 1125-1130 : Vol. 31.

NormeEN1715 Aluminium et alliages d'aluminium. Fil machine [Ouvrage].

NormeEN515 Aluminium et alliages d'aluminium. Produits corroyés. Désignation des états métallurgiques. - 1993.

NormeEN573 Aluminium et alliages d'aluminium. Composition chimique et forme des produits corroyés. [Ouvrage].

- O -

O. Maciejak P.Aubert Mesure de dureté par nano-indentation. Techniques de [Revue]. - [s.l.] : Techniques de l'ingénieur, 2007. - 8-10 : Vol. nm7200.

O. Seri M. Imaizumi The dissolution of FeAl₃ Intermetallic compound and deposition on aluminum in AlCl₃ solution [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1990. - 1121-1133 : Vol. 30.

O.Seri The effect of NaCl concentration on the corrosion behavior of aluminum containing iron [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1994. - 1789-1803 : Vol. 36.

O.V. Mishin A. Godfrey, D. Juul Jensen, N. Hansen Recovery and recrystallization in commercial purity aluminum cold rolled to an ultrahigh strain [Revue]. - [s.l.] : Acta Materialia, 2013. - 5354-5364 : Vol. 61.

- P -

P. De Lima-Neto J. P. Farias, L. F. G. Herculano, H. C. De Miranda, Determination of the sensitized zone extension in welded AISI 304 stainless steel using non-destructive electrochemical techniques [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2008. - 1149-1155 : Vol. 50.

P. Osuch T. Knych, B. Smyrak, A. Mamala Analysis of the technology for manufacturing heat-treatable AlMgSi alloy wire rod, in terms of physical phenomena that affect the structure and properties [Revue]. - [s.l.] : Materials Science Forum, 2011. - 149-152 : Vol. 690.

P.B. Prangnell J.S. Hayes, J.R. Bowen, P.J. Apps, P.S. Bate Continuous recrystallisation of lamellar deformation structures produced by severe deformation [Revue]. - [s.l.] : Acta Materialia, 2004. - 3193-3206 : Vol. 52.

Pen C.L. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique et de courants thermostimulés de polymères chargés hydrodiluables pour peintur aéronautique. [Ouvrage]. - Institut National Polytechnique Toulouse : Thèse de doctorat, 2000.

- Q -

Q. Liu D.J. Jensen, N. Hansen Effect of grain orientation on deformation structure in cold-rolled polycrystalline aluminum [Revue]. - [s.l.] : Acta materialia, 1998. - 16 : Vol. 46.

Q. Liu X. huang, D.J. Lloyd, N. Hansen Microstructure and strength of commercial purity aluminium AA1200 cold-rolled to large strains [Revue]. - [s.l.] : Acta Materialia, 2002. - 3789-3802 : Vol. 50.

- R -

R. Oltra B. Malki, F. Rechou Influence of aeration on the localized trenching on aluminum alloys [Revue]. - [s.l.] : Electrochimica Acta, 2010. - 4536-4542 : Vol. 55.

R. Rambat A.J. Davenport, G.M. Scamans and A. Afseth Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminum [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2006. - 3455-3471 : Vol. 48.

R. S. Lillard P. J. Moran, H. S. Isaacs A Novel Method for Generating Quantitative Local Electrochemical Impedance Spectroscopy [Revue]. - [s.l.] : Journal of Electrochemica Society, 1992. - 1007 : Vol. 139.

Raton B. Density, Viscosity and Electrolytic Conductivity of concentrated aqueous electrolyte solution [Revue]. - [s.l.] : Journal of Chemical and Engineering Data, 1984. - 1 : Vol. 29.

Reboul M. Corrosion des alliages d'aluminium [Revue]. - [s.l.] : Techniques de l'Ingénieur, 2005.

Remita E. Etude de la corrosion d'un acier faiblement allié en milieu confiné contenant du CO₂ dissous. - [s.l.] : Thèse de doctorant de l'Université Paris VI, 2007.

Roberts I.L. Dillamore and W.T. Rolling textures in F.C.C. and B.C.C. metals [Revue]. - [s.l.] : Acta Metallurgica. - 1964 : Vol. 12.

- S -

S. Chanel N. Pébère An investigation on the corrosion of brass-coated steel cords for tyres by electrochemical techniques [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2001. - 413-427 : Vol. 43.

S. Marcelin N. Pébère Synergistic effect between 8-hydroxyquinoline and benzotriazole for the corrosion protection of 2024 aluminium alloy: A local electrochemical impedance approach [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2015. - 66-74 : Vol. 101.

S. Szunerits D.R. Walt Aluminum Surface Corrosion and the Mechanism of Inhibitors Using pH and Metal Ion Selective Imaging Fiber Bundles [Revue]. - [s.l.] : Analytical Chemistry, 2002. - 4 : Vol. 74.

S.H. Kim U. Erb, K.T. Aust Grain Boundary Character distribution and intergranular corrosion behavior in high purity aluminum [Revue]. - [s.l.] : Scripta mater., 2001. - 835-839 : Vol. 44.

S.H. Zhang S.B. Lyon Anodic processes on iron covered by thin, dilute electrolyte layers (I)-anodic polarisation [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1994. - 1289-1307 : Vol. 36.

S.M. Elachachi D. Breyse, S. Yotte, C. Cremona A probabilistic multi-scale time dependent model for corroded structural suspension cables [Revue]. - [s.l.] : Probabilistic Engineering Mechanics, 2006. - 235-245 : Vol. 21.

S.P. White G.J. Weir, N.J. Laycock Calculating chemical concentrations during the initiation of crevice corrosion [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 200. - 605-629 : Vol. 42.

S.R. Ortner V. Randle A study of the relation between grain boundary type and sensitisation in partially-sensitised AISI 304 stainless steel using Electron Back-Scattering patterns [Revue]. - [s.l.] : Scr. Metall., 1989. - 1903-1908 : Vol. 23.

- T -

T. Knych P. Uliasz, M. Piwowarska-Uliasz Comparative Studies of Continuously Cast Semi-finished Al Grade EN AW 1370 [Revue]. - [s.l.] : Archives of Foundry Engineering, 2013. - 65-69 : Vol. 13.

T. Yamasaki H. Miyamoto, T. Mimaki, A. Vinogradov, S. Hashimoto Stress corrosion cracking susceptibility of ultra-fine grain copper produced by equal-channel angular pressing [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering, 2001. - 122-128 : Vol. 318.

Tréfil'Alu SASA Certificat de contrôle qualité Rio Tinto Alcan [Rapport].

- U -

U. Chakkingal A.B. Suriadi, P.F. Thomson The development of microstructure and the influence of process route during equal channel angular drawing of pure aluminum [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering, 1999. - 241-249 : Vol. 266.

- V -

V. Keast D. Williams Grain boundary chemistry [Revue]. - [s.l.] : Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 2001. - 23-30 : Vol. 5.

Vargel C. Propriétés générales de l'aluminium et de ses alliages [Revue]. - [s.l.] : Techniques de l'Ingénieur, 2005.

- W -

W.C. Olivier G. M. Pharr An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments [Revue]. - [s.l.] : J. Mater. Res., 1992. - 1564-1583 : Vol. 7.

W.-J. lee S.-I. Pyun Effects of sulphate ion additives on the pitting corrosion of pure aluminium in 0.01 M NaCl solution [Revue]. - [s.l.] : Electrochimica Acta, 2000. - 1901-1910 : Vol. 45.

W.R. Osorio C.M. Freire, A. Garcia The role of macrostructural morphology and grain size on the corrosion resistance of Zn and Al castings [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering, 2005. - 22-32 : Vol. 402.

- Y -

Y. Ishikawa S. Kawakami Effects of Salt Corrosion on the Adhesion of Brass Plated Steel Cord to Rubber [Revue]. - [s.l.] : Rubber Chemistry and Technology, 1986. - Vol. 59.

Y. Yamano T. Hosokawa Development of aluminum wiring harness [Revue]. - [s.l.] : SEI Technical Review, 2011. - 73.

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Figure II - 1. Microscopie optique d'une lame mince réalisée à partir de fils fins de diamètre 0,52 mm en alliage AA1370	59
Figure II - 2. Plan des éprouvettes de traction – dimensions en millimètre.	60
Figure II - 3. Procédé de mise en forme des fils fins en alliage d'aluminium AA1370	63
Figure II - 4. Observations de la précipitation de l'alliage AA1370 au (a) microscope optique, (b) au microscope électronique à balayage et (c, d) au microscope électronique à transmission avec les diagrammes de diffraction associés, pour l'ébauche. Résultats similaires pour le fil déformé et le fil recuit.	64
Figure II - 5. (a) densités surfaciques et (b) distribution en taille des précipités intermétalliques grossiers pour les différents états métallurgiques étudiés.	65
Figure II - 6. Cartographies IPF-ZO pour les sections transverses et longitudinales (a, b) de l'ébauche, (c, d) du fil déformé, et (a, f) du fil recuit.....	66
Figure II - 7. Figures de Pôle pour les sections transverses et longitudinales (a, b) de l'ébauche, (c, d) du fil déformé et (e, f) du fil recuit.....	67
Figure II - 8. Cartographies de contraste de bandes associées à une distinction entre les joints de grains (ligne noire) et les sous joints de grains (ligne rouge) pour les sections transverses et longitudinales (a, b) de l'ébauche, (c, d) du fil déformé et (e, f, g, h) du fil recuit (deux zones nommées 1 et 2). Images MET obtenues pour les sections longitudinales.	69
Figure II - 9. Distribution surfacique des grains selon les sections (a) transverse et (b) longitudinale pour l'ébauche, le fil déformé et le fil recuit.	70
Figure II - 10. Densité surfacique des joints de grains (JdG) et des sous-joints de grains (ssJdG) pour les sections (a) transverse et (b) longitudinale. (c) rapport de densités surfaciques ssJdG / JdG dans les sections transverse et longitudinale pour l'ébauche, le fil déformé et le fil recuit (zones 1 et 2).....	71
Figure II - 11. Désorientation interne des grains en fonction de l'aire des grains pour (a) l'ébauche, (b) le fil déformé, (c, d) le fil recuit pour les sections transverse et longitudinale. (c) et (d) font référence aux deux zones du fil recuit.	72
Figure II - 12. Désorientation interne moyen des grains calculée (a) en pondérant la désorientation de chaque grain par sa surface ou (b) en prenant en compte seulement la fréquence de chaque valeur de désorientation pour chaque échantillon.	73
Figure II - 13. Cartographies de désorientation pour les sections transverses et longitudinales pour (a, b) l'ébauche, (c, d) le fil déformé et (e, f, g, h) le fil recuit (zones 1 et 2). Cartographies de désorientation locale pour les sections longitudinales (i) de l'ébauche, (j) du fil déformé et (k, l) du fil recuit (zones 1 et 2.)	74
Figure II - 14. Mesures de nanodureté pour les sections transverse et longitudinale de l'ébauche, du fil déformé et du fil recuit.	75
Figure II - 15. Courbes de traction caractéristiques de l'ébauche, du fil déformé et du fil recuit.	76
Figure II - 16. (a) Potentiel de corrosion et (b) courbes de polarisation obtenues dans les deux milieux sélectionnés pour l'ébauche.	78
Figure II - 17. Micrographies (a) optique et (b) MEB de l'endommagement en corrosion localisé autour des précipités intermétalliques grossiers pour l'alliage AA1370 après 3 heures d'immersion au potentiel de corrosion dans une solution aqueuse neutre. (c) Micrographie optique obtenue après un essai de polarisation dans le domaine anodique. Electrolyte : Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$. Micrographies obtenues pour l'ébauche.	79
Figure II - 18. Potentiels de corrosion de l'ébauche, du fil déformé et du fil recuit mesurés après 3 heures d'immersion dans (a) la solution NaCl 0,5 mol.L $^{-1}$ (sens transverse) et (b) la solution Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ (sens transverse et longitudinal). Le nombre d'essais est indiqué dans les barres.	81
Figure II - 19. Courbes de polarisation pour l'ébauche, le fil déformé et le fil recuit en section transverse dans (a) la solution NaCl 0,5 mol.L $^{-1}$ et (b), et (c) pour l'ébauche en section transverse et longitudinale, dans la solution Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$	82
Tableau II - 1. Paramètres de polissage.....	56
Tableau II - 2. Paramètres d'attaque chimique.....	57

Liste des figures et des tableaux

Tableau II - 3. Composition massique de la nuance d'aluminium 1370 (Norme EN573).	63
Tableau II - 4. Caractéristiques mécaniques de l'ébauche, du fil déformé et du fil recuit	76

**CHAPITRE III. COMPORTEMENT EN
CORROSION D'UN CÂBLE EN ALLIAGE
AA1370**

CHAPITRE III. COMPORTEMENT EN CORROSION D'UN CÂBLE EN AA1370

1	Techniques expérimentales	102
1.1	Essais industriels	102
a.	La corrosion atmosphérique	102
b.	Le SWAAT test (SeaWaterAcidified Test).....	102
1.2	Essais électrochimiques	103
a.	Méthodes électrochimiques stationnaires – Rappel.....	103
b.	Méthode électrochimique transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique	103
c.	Dispositif et mode opératoire utilisés lors des essais électrochimiques.....	105
1.3	Technique de caractérisation de l'endommagement en corrosion	106
a.	Défauts de corrosion.....	106
b.	Abattement des propriétés mécaniques	106
2	Systèmes d'étude : caractérisation et préparation.....	107
2.1	Composition du fil d'aluminium	107
2.2	Types d'échantillon étudiés	107
a.	Le fil	107
b.	Le câble	107
2.3	Préparation des échantillons pour les mesures électrochimiques.....	108
a.	Configurations des électrodes de travail	108
b.	Préparation de surface	109
3	Comportement en corrosion du câble	111
3.1	Mise en évidence du comportement en corrosion particulier du câble.....	111
a.	Essais industriels	111
b.	Essais en laboratoire	112
3.2	Identification des processus électrochimiques.....	118
a.	Fil	118
b.	Câble	121
3.3	Cinétique de corrosion & évolution des systèmes au cours du temps	123
a.	Mesure du potentiel de corrosion	123
b.	Mesures d'impédance électrochimique	124
3.4	Influence de la configuration de l'électrode	129
a.	Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps.....	130
b.	Mesures d'impédance électrochimique	132
4	Conclusion générale du chapitre III	139
5	Références	140
	Liste des figures et des tableaux	142

Au cours de ces dernières années, différentes méthodes ont été proposées pour fabriquer des fils en aluminium ayant des propriétés mécaniques satisfaisantes au regard des contraintes mécaniques imposées aux faisceaux électriques ((Y. Yamano, 2011), (A. Laurino, 2013)). Cependant, pour ce qui concerne les câbles, et plus largement les faisceaux, l'un des modes d'endommagement à considérer est la corrosion. Aujourd'hui, les principales difficultés concernent les assemblages câble/connectique sachant que c'est à ce niveau-là que les fils constitutifs du câble sont mis à nu pour être soudés aux éléments de connectique. Toutefois, afin d'appréhender au mieux les cinétiques de corrosion d'un assemblage multi-matériaux (câble Al/connectique Cu), il est nécessaire de s'intéresser au comportement en corrosion du câble lui-même.

De nombreuses données sont disponibles dans la littérature sur le comportement en corrosion des alliages d'aluminium de la série 1xxx. La plupart des résultats se focalisent sur le rôle de cathode joué par les particules riches en fer qui génèrent une dissolution de la matrice avoisinante, et participent ainsi aux mécanismes de corrosion par piqûre ((R. Rambat, 2006), (J.O. Park, 1996), (O. Seri, 1990)). Cependant, le comportement en corrosion de câble en aluminium s'avère plus complexe. Dans la littérature, peu d'auteurs se sont intéressés au comportement en corrosion des câbles métalliques. Parmi eux, certains auteurs ont observé la pénétration de solutions agressives à l'intérieur d'un câble (Y. Ishikawa, 1986), mettant ainsi en évidence la présence de cavités dans un câble, principalement dues au procédé d'extrusion. Effectivement, la gaine isolante extrudée autour du câble ne pénètre pas entre tous les fils constitutifs du câble. Ainsi au cours d'une exposition à un milieu agressif, les liquides peuvent s'infiltrer dans les cavités du câble et conduire à la formation de milieux confinés. En fonction de la géométrie du câble, c'est-à-dire du nombre de fils constitutifs du câble et de l'espacement entre eux, les propriétés électrochimiques du milieu confiné peuvent évoluer rapidement (concentration en oxygène, concentration en cations, pH) et induire des phénomènes de corrosion sévère ((J.J. Perdomo, 2000), (S.H. Zhang, 1994), (R. Oltra, 2010)). Dans la littérature, il a été montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique était une technique adaptée pour quantifier la résistance à la corrosion d'un câble très dépendante de sa géométrie (S. Chanel, 2001).

L'étude du comportement en corrosion d'un câble ne peut donc pas s'affranchir de la géométrie du système « câble » et des problématiques de confinement de l'électrolyte entre les fils. Ce chapitre qui met en œuvre l'utilisation de différentes techniques électrochimiques, dont la spectroscopie d'impédance électrochimique, a un double objectif : déterminer la technique électrochimique qui permettra au mieux d'évaluer la sensibilité à la corrosion d'un câble, et affiner la connaissance des mécanismes de corrosion de ce produit industriel.

Ce chapitre se décompose en trois parties. Les deux premières parties présentent respectivement les techniques mises en œuvre et les conditions expérimentales retenues. La troisième partie est consacrée aux résultats électrochimiques obtenus. Dans un premier temps, des essais industriels ont été réalisés afin d'évaluer l'abatement des propriétés mécaniques après un essai de corrosion ; ils ont été suivis d'essais électrochimiques en laboratoire qui ont permis de mettre en évidence une différence de comportement en corrosion entre un fil isolé et un câble. L'agressivité du milieu a été prise en compte afin que les essais soient représentatifs des conditions réelles de service. L'influence de la géométrie « câble » a également été abordée par souci de représentativité des conditions d'utilisation en service des câbles. L'identification des processus électrochimiques se déroulant au sein d'un câble, par comparaison avec les résultats obtenus sur le fil, ont permis d'étudier les cinétiques de corrosion du produit.

1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1.1 Essais industriels

Au cours de ces travaux de thèse, une campagne d'essais correspondant à des expositions en environnement naturel (essais de type corrosion naturelle dits essais de corrosion atmosphérique) et à des essais cycliques a été lancée dans le cadre d'une collaboration entre la Société LEONI et le constructeur automobile français PSA. Les installations pour réaliser ces essais ont été mises à disposition par PSA. L'évaluation de l'endommagement en corrosion des pièces a été réalisée par le biais d'essais mécaniques.

a. La corrosion atmosphérique

Les essais de corrosion atmosphérique ont été réalisés sur le site de corrosion atmosphérique à Palavas (France) de la Société PSA. L'intérêt d'un tel essai est l'exposition des pièces à un environnement naturel, de type bord de mer. Les vitesses de corrosion de plusieurs métaux, tels que l'aluminium, relevées sur le site de Palavas ont pu être comparées aux vitesses de corrosion atmosphériques obtenues sur 52 sites d'exposition dans 14 pays sélectionnés en fonction des conditions météorologiques (tropical, polaire, désertique, rural, marin, urbain). Le Tableau III - 1 présente les résultats concernant l'aluminium. La corrosion atmosphérique moyenne de l'aluminium est 100 fois plus faible que celle de l'acier, avec un minimum de 0,07 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour une atmosphère sèche (désertique), et un maximum de 1,7 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour une atmosphère marine très humide. Le site de Palavas offre une atmosphère plus corrosive que la moyenne des 52 sites.

Vitesses de corrosion ($\mu\text{m}/\text{an}$)			
52 sites internationaux d'exposition			Site PSA de Palavas
Moyenne	Minimale	Maximale	Moyenne
0,5	0,07	1,7	1

Tableau III - 1. Vitesses de corrosion atmosphérique pour l'aluminium.

Des échantillons en alliage d'aluminium AA1370 étudié dans ces travaux (câble et fil) ont été exposés à l'environnement marin durant quelques mois. Les échantillons exposés aux intempéries sont inclinés à 45° pour éviter toute rétention d'humidité. La caractérisation des échantillons corrodés a permis de mettre en évidence une perte des propriétés mécaniques via des essais de traction et d'en évaluer l'importance.

b. Le SWAAT test (SeaWaterAcidified Test)

L'essai industriel nommé SWAAT est spécifique aux pièces en aluminium. Il s'agit d'un essai de corrosion cyclique, chaque cycle de deux heures comprenant :

- Une pulvérisation pendant 30 minutes d'un brouillard d'une solution d'eau de mer synthétique acidifiée d'acide acétique à $\text{pH} = 2,9 \pm 0,1$ à 49 °C.
- Un maintien pendant 90 minutes dans une enceinte à 98% d'Humidité Relative (HR) à 49 °C.

Cet essai est utilisé par la plupart des fournisseurs automobiles pour évaluer les risques de corrosion par piqûre des pièces en aluminium selon le cahier des charges de la Société PSA. Un essai de 1000 heures de SWAAT correspond donc à une exposition de 500 cycles SWAAT.

Des échantillons en alliage d'aluminium AA1370 étudié dans ces travaux (câble et fil) ont été prélevés après 24 cycles, effectués au sein du centre de recherche de la Société PSA. De même que pour l'essai de corrosion naturelle, l'endommagement en corrosion a été étudié via la réalisation de tests de traction en se basant sur la perte de propriétés mécaniques des échantillons pré-corrodés.

1.2 Essais électrochimiques

a. Méthodes électrochimiques stationnaires – Rappel

Les deux techniques électrochimiques stationnaires décrites dans le Chapitre II (1. Techniques expérimentales) ont également été utilisées pour étudier le comportement en corrosion des systèmes d'étude. Nous ne ferons ici que les citer :

- La chronopotentiométrie
- La voltampérométrie avec un balayage anodique et un balayage cathodique effectués séparément à une vitesse de $0,07 \text{ mV.s}^{-1}$ après 1 heure d'immersion au potentiel de corrosion.

b. Méthode électrochimique transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique

• Définition et principe

Les méthodes transitoires permettent d'affiner la compréhension des différentes réactions élémentaires impliquées dans le processus de corrosion. Parmi les différentes méthodes transitoires, la méthode d'impédance électrochimique est la plus utilisée en corrosion. Dans le cas d'un processus simple, l'analyse de l'interface par les techniques stationnaires peut suffire, mais ces techniques se révèlent nettement insuffisantes quand le degré de complexité des processus, et de couplage des processus entre eux, augmente. La méthode d'impédance électrochimique permet de différencier ces phénomènes élémentaires par le biais de leurs cinétiques de réactions.

Lorsque le métal est plongé dans la solution corrosive et qu'un état stationnaire est atteint, le principe de la technique d'impédance repose sur la perturbation du système électrochimique par une tension sinusoïdale ΔE , de faible amplitude, et de fréquence variable f que l'on superpose à la tension continue. L'interface qui se trouve dans un état stationnaire va être déstabilisée par cette perturbation ; les réactions à l'interface sont alors placées hors équilibre. Dans ce régime transitoire, une modification du flux de matière et de charges apparaît et se traduit par une variation du courant, qui n'est autre que la réponse du système.

La vitesse avec laquelle le système va retrouver son état stationnaire va dépendre du temps de relaxation des processus réactionnels mis en jeu. Ce temps de relaxation, fonction de la vitesse de réaction de chaque processus élémentaire, permet de distinguer les différentes étapes du processus de corrosion par la séparation de leurs constantes de temps associées.

Pour caractériser une interface inconnue, un large spectre de fréquences est utile afin d'exciter toutes les fréquences propres du système. Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges), et les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences (transport de matière).

Si l'on étudie l'interface au point $M_0 (E_0, I_0)$ de la courbe de polarisation, le potentiel s'écrit $E = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t)$ et un courant sinusoïdal résultant, $I = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi)$, avec $\omega = 2\pi f$, est alors mesuré (Figure III - 1).

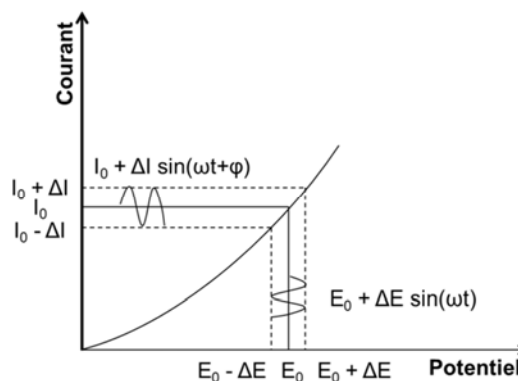


Figure III - 1. Représentation des conditions de mesures d'impédance électrochimique sur une courbe de polarisation.

1. Techniques expérimentales

Ici $|\Delta E|$ et $|\Delta I|$ désignent les amplitudes des signaux, f représente la fréquence de modulation du système. Pour conserver une réponse linéaire de l'électrode, l'amplitude de modulation ne doit pas dépasser 15 mV environ. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit le courant sinusoïdale ΔI , superposé au courant stationnaire I et déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel. Ainsi E_0 et I_0 représentent les composantes stationnaires et ω la pulsation du signal. L'impédance $Z(\omega)$ correspond alors au rapport E/I :

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = |Z| \exp(j\varphi)$$

Equation III - 1

L'impédance peut également être décrite comme un nombre complexe (Equation III - 2) avec une partie réelle Z_r et une partie imaginaire Z_j , caractérisée par son module (Equation III - 3) et sa phase (Equation III - 4).

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega)$$

Equation III - 2

$$|Z| = \sqrt{(Z_r^2 + Z_j^2)}$$

Equation III - 3

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r}$$

Equation III - 4

- Exploitation des résultats

Classiquement, les variations de l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence sont représentées dans le plan complexe de Nyquist, en portant l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle : $-Z_j = f(Z_r)$. Une autre représentation habituelle consiste à porter le logarithme du module $|Z|$ et l'angle de déphasage de l'impédance φ en fonction du logarithme de la fréquence (plan de Bode). Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires.

L'impédance d'un système électrochimique peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine) branché en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance, capacité, inductance) associés aux phénomènes physico-chimiques, nécessaires à la compréhension du système étudié et au suivi de son évolution avec le temps.

Des éléments plus spécifiques sont parfois ajoutés afin de faciliter la compréhension des processus électrochimiques. Effectivement, les diagrammes d'impédance électrochimique montrent souvent une dispersion en fréquence (non idéalité) qui ne peut être ajustée à l'aide d'éléments simples comme les résistances, les capacités ou les inductances. Cette dispersion en fréquence est souvent décrite comme étant une variation de capacité et elle est exprimée en termes de CPE (élément à phase constante). Ainsi, le CPE a été introduit pour prendre en compte la non-idéalité des capacités (G.J. Brug, 1984), (J-B. Jorcin, 2006)). Il faut préciser que plusieurs représentations existent dans la littérature pour décrire l'impédance d'un CPE. Dans cette étude, les CPE utilisés sont définis par l'Equation III - 5, où Q est une constante ayant pour unité $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^\alpha$ avec α ($0 < \alpha < 1$) traduisant la non-idéalité des capacités pures ($\alpha=1$).

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$$

Equation III - 5

α et Q sont deux paramètres relativement faciles à déterminer graphiquement (M.E. Orazem, 2006). Le paramètre α est défini par l'Equation III - 6 dans le domaine de fréquence associé au comportement CPE, et s'obtient en traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence.

$$\alpha = -\frac{\log(Z_j)}{\log(f)}$$

Equation III - 6

Le coefficient Q dépend de la valeur de α et est défini par l'Equation III - 7 en traçant le logarithme de Q en fonction de la fréquence, la valeur de Q étant directement déterminée sur le plateau dans le domaine de fréquence associé au comportement CPE.

$$Q = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \frac{-1}{Z_j(f)(2\pi f)^\alpha}$$

Equation III - 7

L'analyse des paramètres du CPE permet de discuter des propriétés de l'interface métal/film passif/électrolyte.

c. Dispositif et mode opératoire utilisés lors des essais électrochimiques

• Solution électrolytique

De même que pour les essais électrochimiques présentés dans le Chapitre II, deux solutions agressives, préparées avec de l'eau distillée, ont été utilisées dans cette étude :

- Une solution de chlorure de sodium concentrée à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Une solution mixte composée de sulfate de sodium ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) et de chlorure de sodium ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Ces solutions ont été choisies en raison de leur représentativité par rapport à l'environnement réel des câbles électriques au sein d'un véhicule.

• Montage électrochimique et conditions opératoires

Tout comme les mesures de potentiel de corrosion (mesures d'OCP, pour Open Circuit Potential) et les courbes de polarisation cathodique et anodique, les mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées en utilisant un montage électrochimique standard composé d'un potentiostat Bio-Logic (VSP) relié à une électrode de référence au calomel saturé (ECS) schématisée par la séquence électrochimique $\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ (potentiel de +0,241 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène), une contre-électrode en platine et une électrode de travail dont la description est faite en deuxième partie de ce chapitre.

Les essais se déroulent dans un bécher rempli avec 500 mL de solution, modérément agitée par un agitateur magnétique, ouvert à l'air. Durant le test, les béchers sont placés dans un bain thermostaté à $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Des essais en milieu désaéré ont également été réalisés avec un bullage à l'azote dans l'électrolyte pendant 1 heure environ avant l'immersion de l'échantillon dans la cellule. Le bullage a ensuite été maintenu pendant les mesures avec un faible débit.

Les mesures électrochimiques ont été reproduites au moins trois fois pour s'assurer de la reproductibilité des essais. La gamme de fréquences exploitées pour obtenir les diagrammes d'impédance s'étend de 63 KHz à 3 mHz ; 8 mesures par décade sont effectuées. L'amplitude de perturbation est de 10 mV crête à crête. Les mesures ont été réalisées au potentiel de corrosion et les diagrammes d'impédance ont été tracés après différents temps d'immersion dans l'électrolyte, de 3 heures à 168 heures.

1.3 Technique de caractérisation de l'endommagement en corrosion

a. Défauts de corrosion

Comme explicité dans le Chapitre II, l'étude du comportement électrochimique du système d'étude grâce à des mesures stationnaires et non stationnaires a été complétée par des observations des surfaces par microscopie optique (Olympus 2000) après essais électrochimiques.

Les câbles corrodés ont également été observés en coupe. La section a été analysée par microscopie optique (MA200 NIKON) pour caractériser et quantifier les profondeurs de pénétration de l'électrolyte.

b. Abattement des propriétés mécaniques

L'abattement des propriétés mécaniques, dû aux phénomènes de corrosion, a été quantifié grâce à des essais de traction effectués sur des échantillons pré-corrodés.

Les essais de traction sur les fils fins et les câbles ont été réalisés par l'équipe « laboratoire » de la Société LEONI sur le site de Recherche & Développement à Montigny-le-Bretonneux, respectivement avec la machine « Test » équipée d'un capteur de force de 500N, et la machine « Erichsen » équipée d'un capteur de force de 10 kN. Tous les essais de traction ont été effectués avec une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} . Pour le fil et pour le câble, les échantillons destinés aux essais de traction correspondent respectivement à une longueur de fil d'environ 70 cm dont la longueur utile, qui est égale à 15 cm, se situe au centre de l'échantillon, et à un câble de longueur 40 cm dont la longueur utile correspond à une longueur de câble dénudé de 2 cm au centre de l'échantillon.

2 SYSTEMES D'ETUDE : CARACTERISATION ET PREPARATION

2.1 Composition du fil d'aluminium

Les fils utilisés pour la fabrication des câbles étudiés au cours de ces travaux de thèse sont en alliage d'aluminium de nuance 1370. Le détail du processus de fabrication des câbles et des fils constitutifs du câble a été décrit dans le Chapitre II.

La composition de l'alliage est rappelée dans le Tableau III - 2 :

Eléments	Al	Fe	Mg	Si	Cu	Mn
% massique	Balance	0,072	0,0045	0,0045	0,00052	0,00075

Tableau III - 2. Composition massique de l'alliage AA1370 utilisé pour la fabrication de câbles

La composition massique de l'alliage AA1370 utilisé pour la fabrication du câble a été vérifiée sur deux fils prélevés dans le câble. Sur chacun des fils, deux morceaux éloignés d'un mètre l'un de l'autre ont été analysés. Ces précautions ont été prises afin de vérifier l'homogénéité de la composition des fils au sein d'un câble et le long d'un même fil. Aucune différence significative de composition massique n'a été observée (Annexe 6).

La microstructure de l'alliage AA1370 sous forme d'un fil recuit a fait l'objet d'une étude approfondie détaillée dans le Chapitre II. Pour rappel, la microstructure du fil AA1370 est hétérogène, du fait du traitement de recuit : elle est partiellement recristallisée avec des zones constituées de grains équiaxes qui coexistent avec des zones présentant une microstructure type « bambou ». Les précipités intermétalliques observés sont de type Al-Fe-Si, de phase alpha cubique, de paramètre de maille $a = 12,56 \text{ \AA}$, et de composition chimique $\text{Al}_{17}\text{Fe}_4\text{Si}_2$ (79%Al, 20%Fe, 1%Si). Leur distribution surfacique est hétérogène au sein de la matrice d'aluminium et leur densité surfacique est faible. Leur rôle de cathode par rapport à la matrice d'aluminium confère à l'alliage une sensibilité à la corrosion par piqûre.

2.2 Types d'échantillon étudiés

a. Le fil

Le fil en alliage d'aluminium AA1370 est le matériau à la base de la construction des câbles. Les fils que nous avons testés ont été prélevés directement sur le câble, et ont un diamètre de 0,52 mm. Comme décrit dans le précédent chapitre, ils ont été obtenus par tréfilage d'un fil de diamètre 9,5 mm élaboré à partir de procédés de coulée et laminage en continue. Après tréfilage, le matériau a été recuit pendant 4 h à 270 °C. Au cours de ces travaux, nous avons considéré des fils en sections transverse et en sections longitudinales.

b. Le câble

Le câble, produit par la Société LEONI pour ces travaux de thèse, est le résultat de l'assemblage, en une seule opération de toronnage, de 50 fils en alliage d'aluminium AA1370 de diamètre 0,52 mm. Les données constructeurs du câble sont listées dans le Tableau III - 3.

Section (mm ²)	Diamètre maximal d'un fil (mm)	Diamètre maximal de l'âme (mm)	Epaisseur moyenne de l'isolant (mm)	Epaisseur minimale de l'isolant (mm)	Diamètre externe (mm)	Résistance maximale du conducteur à 20°C (Ω/km)
10	0,520	4,50	0,60	0,480	6,00	3,03

Tableau III - 3. Données du constructeur sur le câble étudié

Une micrographie d'une coupe du câble en section transverse est présentée sur la Figure III - 2 et rend compte de la présence de cavités entre les fils.

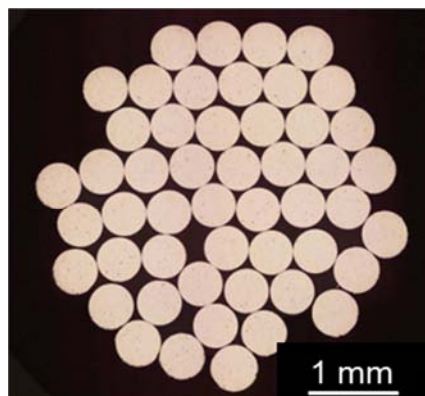


Figure III - 2. Coupe transversale du câble observée par microscopie optique.

2.3 Préparation des échantillons pour les mesures électrochimiques

Les échantillons de câble sont stockés avec une gaine thermo-rétractable aux extrémités afin d'éviter toute oxydation possible des fils. La gaine isolante qui entoure les fils permet de maintenir suffisamment bien les fils entre eux, de manière à ne pas modifier l'arrangement des fils entre eux lors de la découpe du câble en section transverse.

a. Configurations des électrodes de travail

Les deux sens de prélèvement – sens transverse (ST) et sens longitudinal (SL) – ont été étudiés dans ce chapitre, comme dans le chapitre II pour les fils. La fabrication des électrodes de travail a dû être adaptée en fonction de la configuration souhaitée.

- Configuration ST

Une électrode de travail correspondant à la section transverse d'un câble est réalisée à partir d'un morceau de câble enrobé dans une résine à froid et préalablement protégé par un film plastique de paraffine sur papier (PARAFILM M ®) afin d'éviter l'infiltration de la résine dans les cavités du câble. L'enrobage permet le polissage mécanique de la surface exposée à l'électrolyte. L'autre extrémité – non enrobée – est dénudée sur environ 1cm afin de permettre le contact électrique. La surface exposée à l'électrolyte correspond donc à la section transverse du câble constitué de 50 fils de diamètre 0,52 mm (Figure III - 2).

Pour la section transverse d'un fil, l'électrode de travail a été réalisée à partir d'un fil prélevé dans le câble. L'électrode de travail est composée de 22 sections transverses de ce fil, enrobées dans une résine à froid et n'étant pas en contact les unes avec les autres. Le nombre de sections transverses a été choisi en fonction de la facilité à réaliser l'électrode, de la comparaison avec un câble constitué de plusieurs fils, et du souci de représentativité de la surface exposée à l'électrolyte compte tenu de l'hétérogénéité de la microstructure de l'alliage. Rappelons que des essais de polarisation et de suivi de potentiel au cours du temps sur différentes électrodes de travail composées de 1 à 22 sections transverses de fil ont été réalisés pour vérifier que le nombre de section transverse n'avait aucune influence sur la réponse électrochimique (Annexe 3).

Les paramètres de polissage, pour les électrodes de travail en configuration ST, sont identiques à ceux énoncés dans le Chapitre II (Tableau II - 1).

- Configuration SL

Le comportement en corrosion du fil et du câble a également été évalué dans le sens longitudinal. Pour le câble, l'extrémité non immergée a été dénudée sur 1 cm de long pour

assurer le contact électrique, tandis que l'autre extrémité a été dénudée sur 4 cm de long. Sur cette longueur de 4 cm, seul un tronçon de 2 cm est exposé à la solution agressive ; de part et d'autre de ce tronçon, un vernis protecteur recouvert d'une gaine thermo rétractable a permis de limiter la zone à tester en évitant toute pénétration de l'électrolyte au sein de ces parties du câble (Figure III - 3).



Figure III - 3. Photographie d'une électrode de travail réalisée à partir d'un câble.

De façon à pouvoir comparer le comportement en corrosion du fil et du câble selon la configuration SL, une électrode de travail d'un fil en sens longitudinal a été préparée selon une méthode similaire à celle employée pour le câble (électrode SL n°1). L'électrode de travail correspond à un fil recouvert d'un vernis protecteur de manière à avoir une longueur exposée à l'électrolyte de 2 cm comparable à l'électrode de travail en configuration SL du câble.

Ces électrodes de travail en configuration SL pour le câble et pour le fil ne subissent aucune préparation de surface avant les essais électrochimiques. Après avoir été rincées à l'eau distillée, elles sont directement immergées dans l'électrolyte.

Par ailleurs, pour être en mesure de discerner les effets de l'état de surface des autres effets étudiés, nous avons réalisé une électrode de travail à partir d'une section longitudinale d'un fil enrobé dans une résine à froid (électrode SL n°2). La surface exposée à l'électrolyte correspond à un fil de longueur 15 mm poli jusqu'au cœur du fil. La préparation de surface de cette électrode de travail est la même que celle utilisée pour les électrodes de travail en configuration ST ; les paramètres de polissage sont énoncés dans le Tableau II - 1.

b. Préparation de surface

Avant d'introduire les électrodes de travail dans la cellule électrochimique, une préparation de surface a été réalisée sur les échantillons enrobés à froid – c'est-à-dire pour les électrodes de travail en section transversale du fil et du câble et pour l'électrode de travail en section longitudinale du fil (électrode SL n°2). Les surfaces ont été polies mécaniquement à l'aide de papiers en carbure de silicium de grades successifs 1200 et 2400. Il s'ensuit un polissage mécanique à la pâte diamantée de 6 μm , 3 μm et 1 μm (surface polie « miroir »).

Les électrodes de travail en configuration « longitudinale » du câble et du fil (électrode SL n°1) sont rincées à l'eau distillée avant les essais et ne sont pas polies.

2. Systèmes d'étude : caractérisation et préparation

3 COMPOTEMENT EN CORROSION DU CABLE

Les effets conjugués de la géométrie des câbles, et des caractéristiques de l'alliage d'étude, nous ont incités à étudier les deux systèmes, câble et fil seul, afin de discuter de l'influence de la géométrie complexe d'un câble sur sa résistance à la corrosion au cours du temps. Ainsi cette troisième partie, qui constitue le cœur de ce chapitre, est consacrée à la caractérisation du comportement en corrosion d'un câble composé de 50 fils de diamètre 0,52 mm en alliage AA1370. Elle est construite en quatre étapes. Dans un premier temps, les comportements en corrosion du câble et du fil sont étudiés en considérant l'effet de l'agressivité du milieu sur la base d'essais industriels réalisés en collaboration avec la Société LEONI et d'essais effectués au laboratoire du CIRIMAT. L'objectif est de mettre en évidence le comportement en corrosion particulier du câble. Dans un second temps, des essais d'impédance électrochimique ont été réalisés au potentiel de corrosion de façon à identifier les processus électrochimiques mis en jeu pour le fil et le câble. Des paramètres électrochimiques caractéristiques des deux systèmes ont été extraits, et ensuite, leur évolution au cours du temps a été analysée afin d'étudier les cinétiques de corrosion de ces deux systèmes. Finalement, compte tenu de la complexité du câble, et de son utilisation au sein d'un véhicule, nous avons tenu à étudier le comportement en corrosion d'un câble dénudé et n'ayant subi aucune préparation de surface.

3.1 Mise en évidence du comportement en corrosion particulier du câble

a. Essais industriels

Comme détaillé dans la partie expérimentale, les échantillons sont testés suivant une configuration SL avec aucune préparation de surface préalable. En effet, les surfaces exposées correspondent à un fil, tel qu'il est prélevé sur le câble, de longueur utile 15 cm, et à un câble de longueur 40 cm dénudé au centre sur 2 cm de long. Ils ont été exposés durant 4 mois en milieu bord de mer ce qui correspond à une exposition en milieu naturel. L'abattement des propriétés mécaniques en traction de ces échantillons a été évalué ; les résultats sont présentés sur la Figure III - 4. L'abattement des propriétés mécaniques des échantillons a été calculé par comparaison des forces maximales en traction mesurées sur des échantillons sains et des échantillons pré-corrodés. Après un essai de corrosion atmosphérique, un abattement de 54% a été obtenu sur les propriétés mécaniques du câble, tandis que pour les mêmes conditions environnementales, l'abattement calculé pour le fil est de 16%. Une analyse similaire a été réalisée sur la base d'un essai industriel SWAAT. La diminution des propriétés mécaniques du câble après un tel essai est presque cinq fois plus faible par comparaison avec celle observée suite à un essai de corrosion atmosphérique. Les données pour le fil ne sont malheureusement pas disponibles.

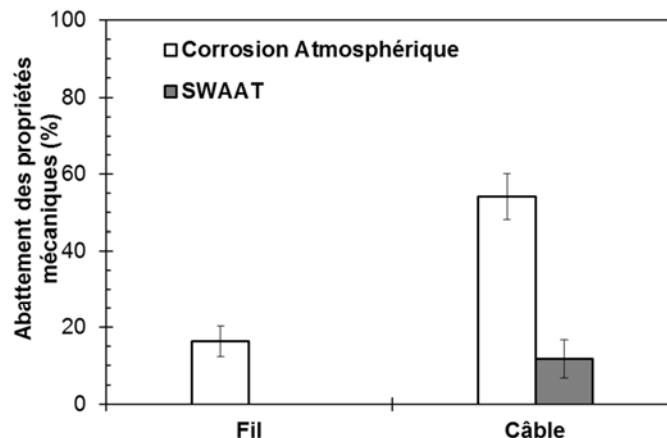


Figure III - 4. Abattement des propriétés mécaniques du fil et du câble

Ces résultats montrent tout d'abord que les cinétiques de corrosion entre le fil et le câble sont sensiblement différentes, et ensuite que l'endommagement en corrosion du câble dépend des conditions d'exposition à un milieu agressif. Ainsi il apparaît intéressant de prendre en compte l'agressivité du milieu lors de nos essais électrochimiques, afin de pouvoir identifier et comparer les processus de corrosion se déroulant au sein d'un fil et d'un câble.

b. Essais en laboratoire

Dans cette partie de l'étude, nous avons tout d'abord suivi l'évolution du potentiel de corrosion des deux systèmes (câble et fil) au cours d'essais d'immersion sur des durées courtes, inférieures ou égales à 24 heures, et cela dans deux milieux différents. Les résultats présentés ici concernent des sections transverses du fil et du câble. Les deux solutions retenues du fait de leur représentativité vis-à-vis des conditions réelles en service correspondent à une solution de chlorure de sodium à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et à une solution mixte de sulfate de sodium ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) et de chlorure de sodium ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Pour chaque système, nous nous sommes assurés de la reproductibilité des résultats. Par ailleurs, notre objectif étant de disposer de moyens de suivi de l'endommagement en corrosion des deux systèmes, nous avons réalisé une étude « statistique » c'est-à-dire qu'à la place des 3 mesures classiquement réalisées pour vérifier la reproductibilité d'un certain type d'essai, nous avons pour chaque système, et pour chaque durée d'immersion, réalisé 12 mesures. Cette démarche nous a permis de présenter des valeurs moyennes de potentiel de corrosion pour une durée d'immersion donnée et un écart-type sur ces valeurs.

Il faut aussi noter ici que des mesures de potentiel de corrosion au cours du temps ont été réalisées pour différents fils prélevés au sein d'un même câble, et à différents endroits d'un même fil. Ces mesures ont permis de vérifier l'homogénéité du comportement en corrosion tout le long d'un même fil tout d'abord et, ensuite, entre différents fils du câble (Annexe 6). Les résultats donnés ici ont été obtenus sur le même fil.

- Milieu NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

La valeur moyenne et l'écart-type sur les valeurs de potentiel de corrosion du fil et du câble après 1 heure, 3 heures et 24 heures d'immersion sont reportées sur la Figure III - 5. La faible dispersion des valeurs de potentiel de corrosion obtenues indique que le potentiel de corrosion peut être considéré comme un paramètre pertinent pour suivre l'endommagement en corrosion pour le câble et le fil au cours du temps. On observe que, durant les trois premières heures d'immersion, les potentiels de corrosion sont comparables pour les deux systèmes. Après 24 heures d'immersion, le potentiel de corrosion du fil reste identique à la valeur mesurée pour des temps courts ; en revanche, le potentiel de corrosion du câble évolue vers des valeurs de plus en plus négatives ce qui peut être relié à une dégradation plus forte de ce système.

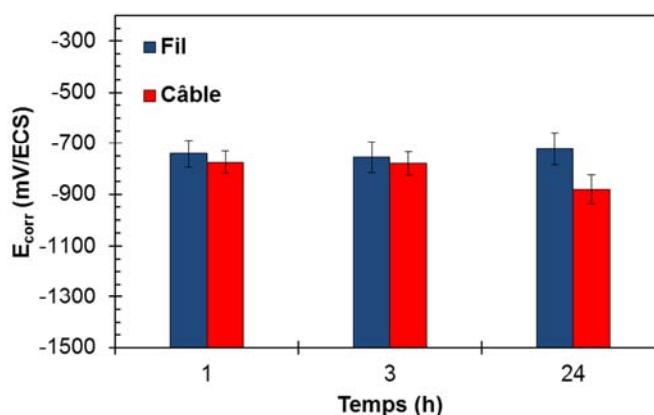


Figure III - 5. Potentiels de corrosion du fil et du câble obtenus après différents temps d'immersion dans la solution NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'analyse des courbes de polarisation a permis d'apporter des précisions sur les phénomènes impliqués dans le processus de corrosion. Les courbes courant-tension pour le fil et pour le câble tracées après 1 heure d'immersion au potentiel de corrosion sont présentées sur la Figure III - 6. On peut observer que, dans le milieu NaCl 0,5 mol.L⁻¹, les courbes courant-tension présentent la même allure générale pour les deux systèmes. Ces courbes sont caractérisées par un plateau de réduction de l'oxygène, suivi du potentiel de corrosion puis d'une brutale augmentation des densités de courant anodique associée à un endommagement en corrosion de fil comme du câble. Cependant, on observe aussi que les densités de courant pour le câble sont beaucoup plus élevées que pour le fil, avec une densité de courant de corrosion environ 100 fois plus élevée pour le câble que pour le fil.

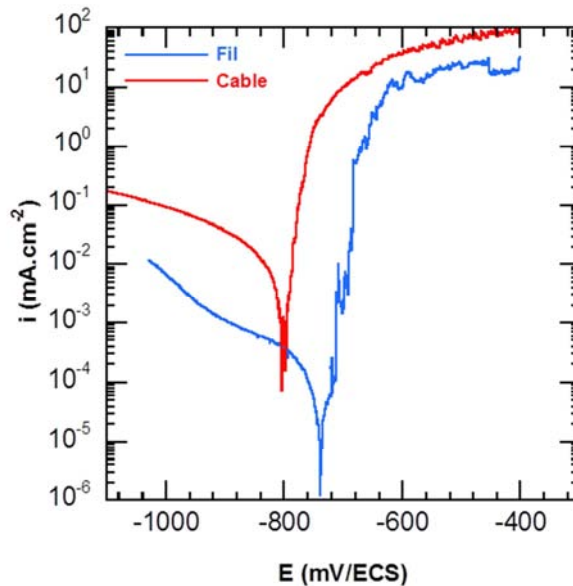


Figure III - 6. Courbes courant-tension obtenues pour le fil et pour le câble après 1 heure d'immersion au potentiel de corrosion dans une solution de NaCl 0,5 mol.L⁻¹.

Les observations de surface réalisées après ces différents essais confirment le plus fort endommagement du câble par rapport au fil dans ce milieu. Ainsi, la comparaison des micrographies obtenues après 4 heures de maintien au potentiel de corrosion (Figure III - 7a et b), montre uniquement de la dissolution de la matrice autour des particules intermétalliques grossières pour le fil alors que, pour le câble, outre ces phénomènes de dissolution, plus intenses d'ailleurs, de larges piqûres sont observées sur les bords des fils constitutifs du câble c'est-à-dire près des cavités existant entre les fils ce qui laisse supposer une pénétration de l'électrolyte dans ces cavités et une agressivité plus importante de cet électrolyte. Les micrographies de la surface des électrodes après les essais de polarisation dans le domaine anodique (Figure III - 7c et d) confirment la sensibilité à la corrosion par piqûres de l'alliage AA1370 dans le milieu NaCl 0,5 mol.L⁻¹. De larges piqûres initiées sur les précipités intermétalliques grossiers sont observées pour le fil comme pour le câble. On notera que, pour le câble, une fois de plus les piqûres sont essentiellement observées sur les bords des fils alors que, pour le fil seul, des piqûres sont aussi visibles au centre du fil. Comme précédemment, cela laisse supposer une pénétration de l'électrolyte par capillarité dans les cavités du câble.

3. Comportement en corrosion du câble

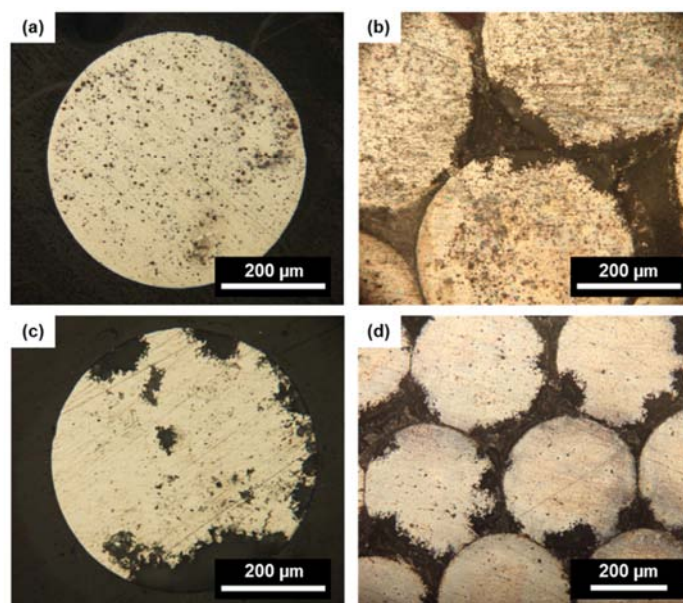


Figure III - 7. Micrographies de la surface des électrodes de travail après 4 heures d'immersion dans la solution NaCl 0,5 mol.L⁻¹ pour (a) le fil et (b) le câble, et après un balayage anodique pour (c) le fil et (d) le câble.

Pour vérifier cette hypothèse, des électrodes correspondant à des sections transverses de câble ont été immergées pendant des durées variant entre 3 heures et 168 heures en milieu NaCl au potentiel de corrosion. Après cette période d'immersion, les électrodes ont été polarisées dans le domaine anodique pendant 1 heure pour favoriser la corrosion. Elles ont ensuite été découpées perpendiculairement à la surface des électrodes donc parallèlement à l'axe longitudinal des fils, polies puis observées par microscopie optique. Un endommagement en corrosion a été observé sur la longueur des fils : on a supposé que la profondeur de pénétration de l'électrolyte correspondait à la longueur de fil corrodée. A partir de ces observations, la profondeur de pénétration de l'électrolyte dans les cavités du câble a donc pu être déterminée. Les valeurs obtenues sont reportées sur la Figure III - 8. Les résultats montrent que, dès 3 heures d'immersion, l'électrolyte a pénétré sur une longueur d'environ 800 μm et que, globalement, cela correspond à la profondeur maximale de pénétration de l'électrolyte dans les cavités du câble.

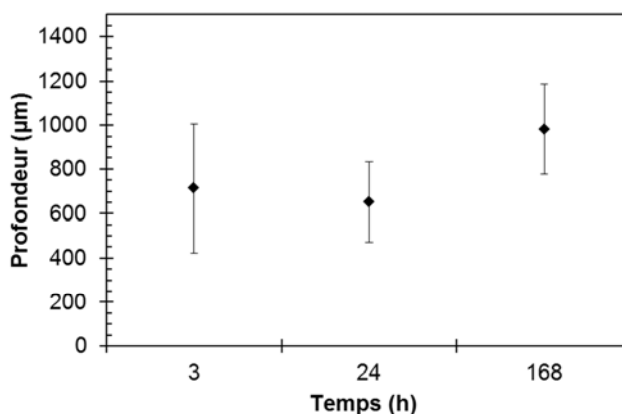


Figure III - 8. Profondeur de pénétration de l'électrolyte par capillarité dans un câble immergé en milieu NaCl 0,5 mol.L⁻¹ pour différents temps d'immersion.

Ces résultats confirment donc que l'électrolyte est piégé dans les cavités du câble lors d'une exposition à un environnement aqueux. On peut supposer que cet électrolyte piégé va plus ou moins rapidement évoluer du point de vue de sa composition du fait du confinement : on peut

ainsi supposer une acidification locale liée à l'hydrolyse des cations et un appauvrissement en oxygène. Ces évolutions génèreraient donc un électrolyte plus agressif et pourraient aussi être à l'origine de phénomènes de couplage galvanique entre le métal au contact de l'électrolyte piégé dans les cavités et le métal sur la section transverse au contact d'un grand volume d'électrolyte. Ce sont ces différentes hypothèses qui expliquent très certainement les différences observées entre le fil et le câble et le plus fort endommagement en corrosion du câble. Par ailleurs, ces résultats montrent qu'il est important de corriger les courbes courant-tension pour le câble en tenant compte de la vraie surface exposée à l'électrolyte, même si, comme dit précédemment, l'électrolyte piégé est certainement différent de l'électrolyte en contact avec la surface de la section transverse et que par conséquent, le problème est certainement plus complexe. La figure III – 9 présente les courbes courant –tension du fil et du câble avec, pour le câble, la courbe telle que commentée précédemment en tenant compte uniquement de la surface de la section transverse et une courbe dite corrigée en considérant la surface totale en contact avec une solution aqueuse (hors cavités + cavités). Bien entendu, on observe, pour la courbe corrigée, un décalage vers des densités de courant plus faibles. Néanmoins, les densités de courant obtenues restent bien plus élevées pour le câble que pour le fil, avec une densité de courant de corrosion environ 10 fois plus élevée pour le câble que pour le fil : ce résultat montre que le décalage de la courbe relative au câble n'était pas liée uniquement au fait que la surface réelle exposée était plus grande que la surface apparente mais confirme que le câble est bien plus sensible que le fil à la corrosion malgré le fait qu'un câble corresponde à un assemblage de fils. Les notions d'électrolyte piégé dans les cavités du câble, de confinement de cet électrolyte conduisant à une augmentation de son agressivité et de couplage galvanique entre le métal dans les cavités et hors cavités sont certainement les hypothèses les plus pertinentes pour expliquer ces différences de comportement en corrosion.

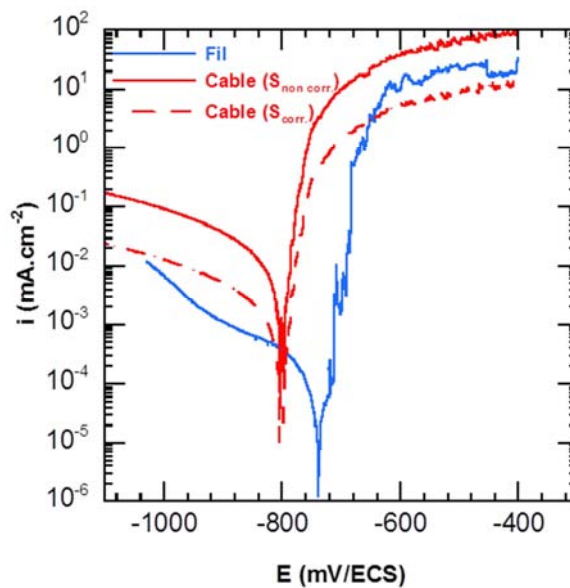


Figure III - 9. Courbes courant-tension obtenues après 1 heure d'immersion dans la solution NaCl 0,5 mol.L⁻¹ pour le câble avec une surface corrigée. Les courbes correspondant au fil et au câble avec une surface non corrigée sont rappelées.

Ceci dit, on notera malgré tout que les valeurs de potentiel de corrosion mesurées après quelques heures d'immersion ne sont pas très différentes entre fil et câble même si les micrographies des surfaces après essais électrochimiques et les courbes courant-tension mettent en évidence un endommagement en corrosion plus sévère pour le câble, et la propagation de piqûres proche des zones confinées (entre les fils constitutifs du câble). L'utilisation d'un milieu moins agressif s'avère donc nécessaire pour différencier les processus électrochimiques entre ces deux systèmes.

3. Comportement en corrosion du câble

- Milieu Na_2SO_4 $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ + NaCl $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Comme indiqué dans le Chapitre II, les ions sulfates sont des espèces couramment rencontrés dans les environnements dans lesquels évoluent les véhicules automobiles, par exemple dans les sels de déneigement pollués. D'après certaines études, ces ions ne sont pas agressifs vis-à-vis de l'aluminium pur et présentent au contraire vis-à-vis de ce métal un effet inhibiteur de la corrosion. Ceci dit, Lee *et al.* ont montré que, pour l'aluminium pur, l'addition d'ions sulfates à un milieu chloruré a pour effet d'empêcher quasiment l'initiation de piqûres mais accélère la dissolution du métal en favorisant la formation de tunnels en bout de piqûres déjà existantes (W.-J. Lee, 2000).

Vu l'importance des ions sulfates dans l'environnement, il est apparu intéressant d'étudier comment l'addition d'ions sulfates dans un milieu contenant des ions chlorures pouvait éventuellement modifier le comportement en corrosion de l'alliage AA1370 et permettre de différencier les processus électrochimiques du fil et du câble.

Des trois heures d'immersions dans la solution mixte de sulfate de sodium ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) et de chlorure de sodium ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), l'écart entre le potentiel de corrosion du fil et celui du câble se creuse pour atteindre environ 200 mV (en valeur absolue) après 24 heures d'immersion avec, comme en milieu NaCl ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), des valeurs de potentiel de corrosion plus négatives pour le câble que pour le fil en accord avec un endommagement en corrosion du câble plus important (Figure III - 10). Par ailleurs, on remarque que, comme indiqué dans le chapitre précédent, la diminution de la concentration en ions chlorures conduit à un déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs moins négatives.

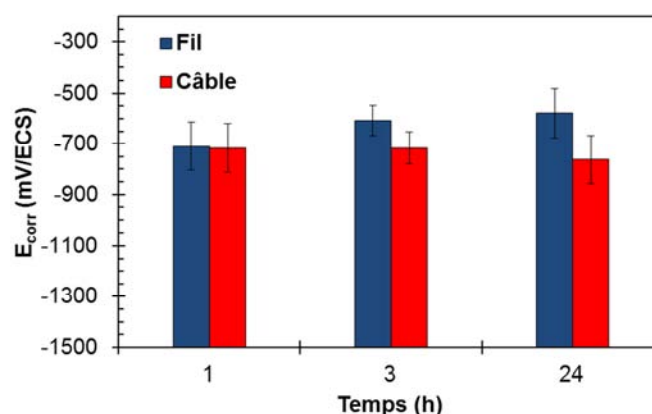


Figure III - 10. Potentiel de corrosion du fil et du câble obtenus après différentes durées d'immersion dans la solution mixte Na_2SO_4 $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ + NaCl $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

De même que pour les courbes courant-tension du fil déjà décrites dans le Chapitre II, les courbes obtenues pour le câble (Figure III - 11 ; les valeurs de densité de courant sont corrigées en considérant la pénétration de l'électrolyte dans le câble sur la courbe en pointillés) sont composées d'un plateau cathodique correspondant à la réduction de l'oxygène, suivi du potentiel de corrosion. Dans le domaine anodique, un plateau de passivité est observé après le potentiel de corrosion ; les densités de courant sur le plateau de passivité pour le fil et le câble ne sont pas du même ordre de grandeur avec des valeurs beaucoup plus élevées pour le câble ($6.10^{-3} \text{ mA.cm}^{-2}$) par rapport au fil ($4.10^{-4} \text{ mA.cm}^{-2}$). Pour les deux systèmes, une rupture de la passivité est observée pour un potentiel dit de rupture (E_r) correspondant à une augmentation significative des densités de courant anodique en relation avec un processus de corrosion par piqûre. La valeur du potentiel E_r est significativement modifiée quand on passe du fil (790 mV/ECS pour le fil) au câble (50 mV/ECS pour le câble). Cela se traduit donc pas un palier de passivité beaucoup plus court pour le câble que pour le fil.

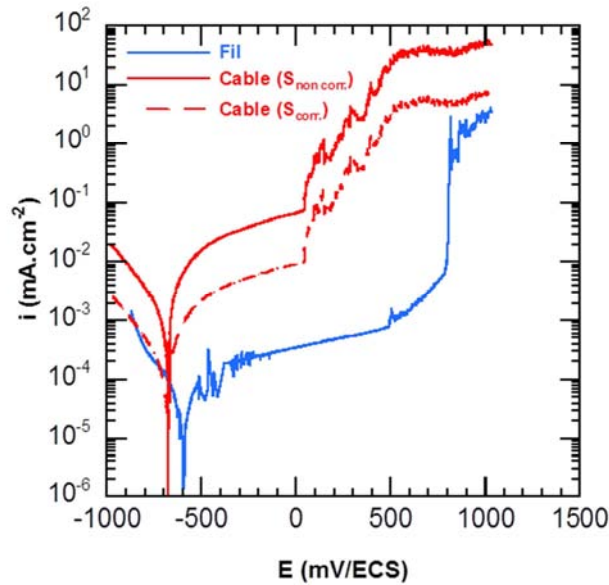


Figure III - 11. Courbes courant-tension obtenues après 1 heure d'immersion dans la solution mixte Na_2SO_4 10^{-1} mol.L^{-1} + NaCl 10^{-3} mol.L^{-1} pour un fil et pour un câble en prenant en compte des surfaces corrigées et non corrigée.

L'ensemble des résultats – déplacement du potentiel de corrosion du câble vers des valeurs plus négatives, densités de courant anodique du câble supérieures à celles du fil, rupture de la passivité pour le câble observée pour des potentiels beaucoup plus faibles que pour un fil isolé – met en évidence une plus grande sensibilité à la corrosion avec des cinétiques de corrosion plus élevées dans le cas du câble par rapport au fil isolé.

Cette plus forte sensibilité à la corrosion du câble est confirmée par les observations des électrodes de travail après les différents essais électrochimiques conduits dans la solution mixte chlorurée et sulfatée (Figure III - 12). Après 4 heures d'immersion au potentiel de corrosion (Figure III - 12a et b), les observations montrent un endommagement en corrosion plus sévère pour le câble avec une plus forte dissolution de la matrice autour des précipités intermétalliques grossiers sur l'ensemble de la surface exposée. Après le tracé des courbes courant-tension (Figure III - 12c et d), cette plus grande réactivité du câble par rapport au fil en milieu contenant des ions sulfates et chlorures, comme en milieu NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, a été reliée à la pénétration de l'électrolyte dans les cavités du câble.

3. Comportement en corrosion du câble

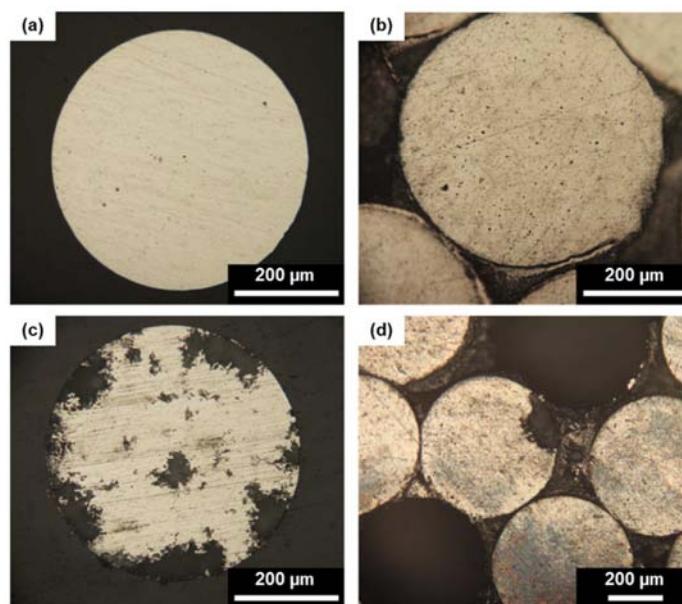


Figure III - 12. Micrographies de la surface des électrodes de travail après 4 heures d'immersion dans la solution chlorurée et sulfatée pour (a) le fil et (b) le câble et après une polarisation anodique pour (c) le fil et (d) le câble.

3.2 Identification des processus électrochimiques

Afin de vérifier nos hypothèses concernant l'endommagement en corrosion d'un câble, à savoir l'influence de la pénétration de l'électrolyte au sein des cavités du câble, il apparaît nécessaire de bien identifier les processus électrochimiques mis en jeu pour le fil et pour le câble. Dans un premier temps, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées sur un fil isolé, puis ces résultats ont été comparés à ceux obtenus pour un câble dans les mêmes conditions expérimentales. Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées dans la solution mixte Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-3}$.

a. Fil

Les mesures d'impédance pour le fil fin de diamètre 0,52 mm, prélevé dans le câble en alliage AA1370, ont tout d'abord été réalisées sur une section transverse au potentiel de corrosion puis pour différentes conditions expérimentales : en milieu aéré avec ou sans pré-polarisation de l'électrode et en milieu désaéré afin de s'affranchir de l'influence de l'oxygène dissous. La Figure III - 13 montre les diagrammes d'impédance tracés après 3 heures d'immersion dans la solution aérée au potentiel de corrosion. Ils sont caractérisés par deux constantes de temps : l'une en basse fréquence et l'autre en haute fréquence.

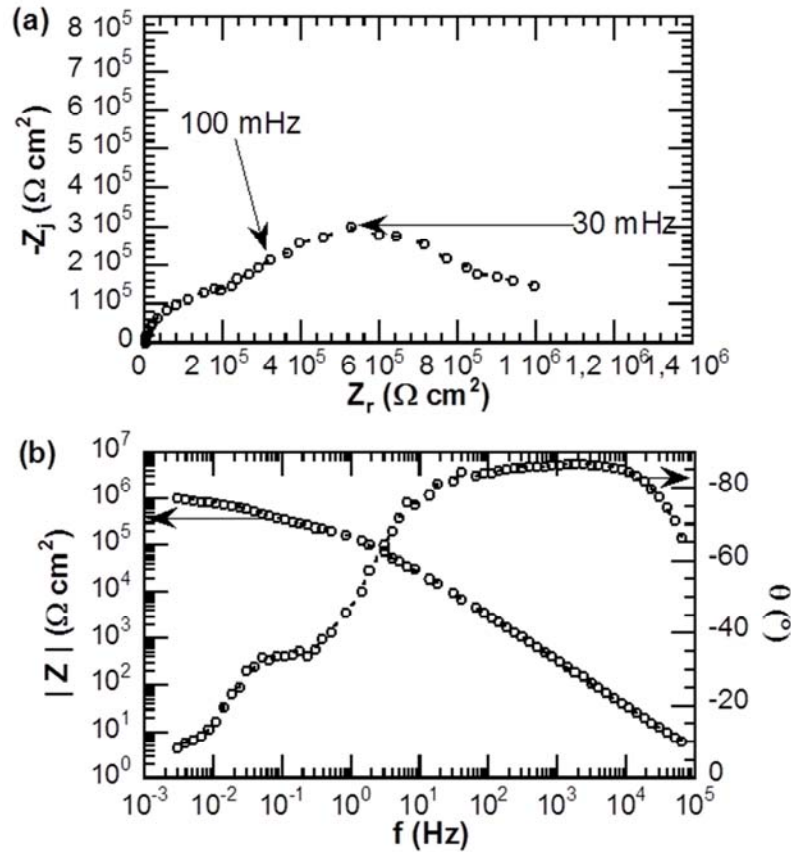


Figure III - 13. Diagrammes d'impédance du fil après 3 heures d'immersion au potentiel de corrosion dans la solution aérée selon deux représentations (a) représentation de Nyquist et (b) représentation de Bode.

Les diagrammes d'impédance obtenus dans la solution désaérée après 3 heures d'immersion au potentiel de corrosion (Figure III - 14) montrent que la constante de temps située en basses fréquences disparaît et que le module de l'impédance en haute fréquence est approximativement le même qu'en milieu aéré. On peut en déduire que la constante de temps en basses fréquences pourrait être liée à la présence de l'oxygène dissous dans la solution électrolytique : cette constante de temps serait donc attribuée à la réaction de transfert de charge, et en particulier à la réaction de réduction de l'oxygène. La constante de temps située à hautes fréquences pourrait quant à elle être attribuée au film d'oxyde.

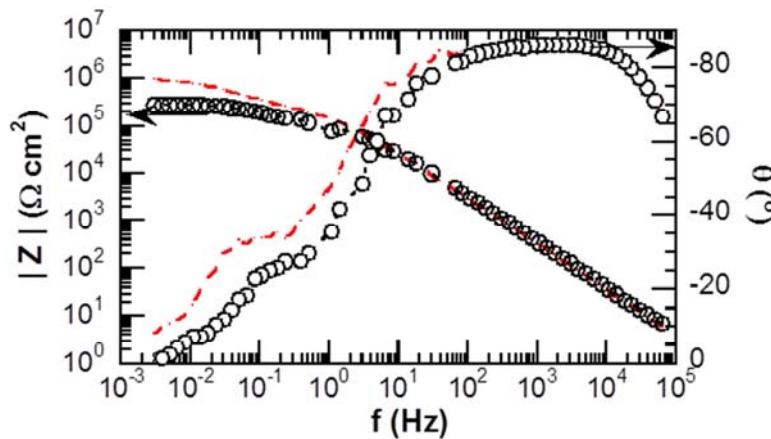


Figure III - 14. Diagramme d'impédance du fil après 3 heures d'immersion dans la solution désaérée au potentiel de corrosion. Les courbes obtenues en milieu aéré sont rappelées en pointillés rouges.

3. Comportement en corrosion du câble

Des mesures d'impédance électrochimique ont ensuite été réalisées en polarisant l'échantillon dans le domaine anodique après 3 heures d'immersion pour valider l'interprétation des diagrammes d'impédance obtenus au potentiel de corrosion et en particulier l'identification de la boucle observée à hautes fréquences. Ces mesures ont été réalisées uniquement en milieu aéré. La Figure III - 15 montre les diagrammes d'impédance pour deux valeurs de potentiel anodique : -390 mV/ECS (proche de E_{corr}) et -290 mV/ECS (sur le palier de passivité). On observe que la constante de temps située à hautes fréquences est déplacée vers des valeurs d'impédance plus élevées tandis que la constante de temps en basses fréquences tend à disparaître lorsque le potentiel appliqué est plus anodique.

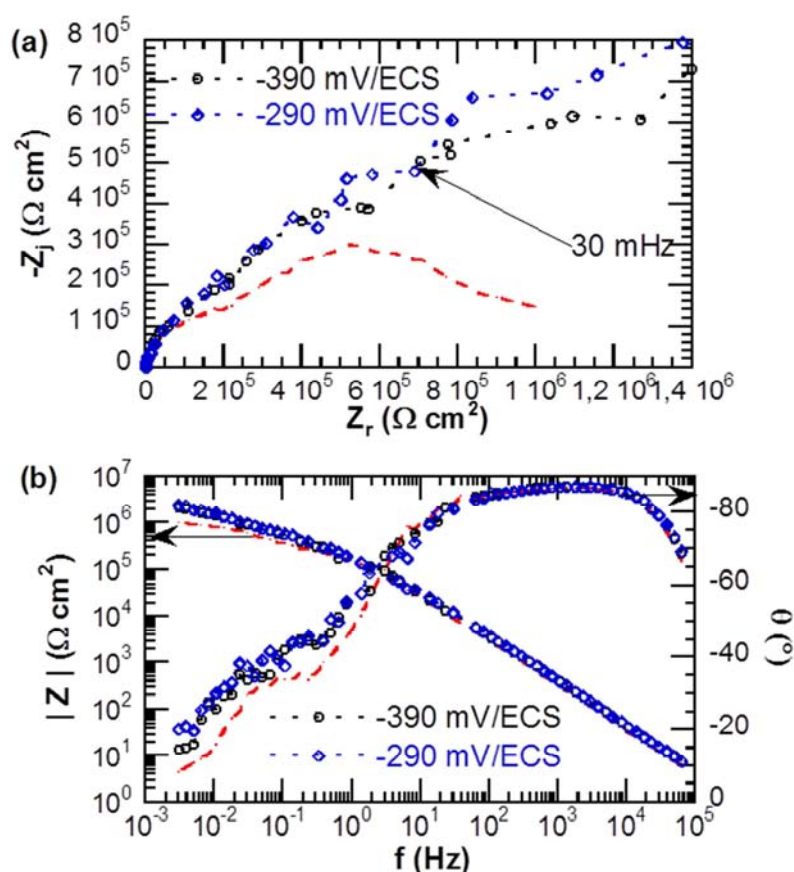


Figure III - 15. Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus après 3 heures d'immersion dans la solution aérée dans le domaine anodique à (●) $E = E_{\text{corr}} + 100 \text{ mV}$ et (◊) $E = E_{\text{corr}} + 200 \text{ mV}$, (a) représentation de Nyquist et (b) représentation de Bode. Les courbes obtenues en milieu aérée au potentiel de corrosion sont rappelées en pointillés rouges.

Les évolutions observées sur les diagrammes d'impédance lorsque l'échantillon est polarisé dans le domaine anodique confirment d'une part, que la constante de temps à basses fréquences est bien liée essentiellement à un phénomène de réduction, en l'occurrence l'oxygène, et d'autre part, que la constante de temps à hautes fréquences est bien caractéristique des propriétés du film d'oxyde. Les valeurs de la résistance associée à la constante de temps en hautes fréquences, notée R_{ox} , ont été relevées par lecture graphique sur la représentation de Bode du diagramme d'impédance et sont reportées dans le Tableau III - 4. La résistance R_{ox} augmente lorsque le potentiel appliqué est de plus en plus anodique. Ce résultat peut être expliqué par un épaississement du film sous l'effet de la polarisation anodique et confirme, comme dit précédemment, l'attribution de la constante de temps en hautes fréquences à la réponse du film passif.

Potentiel appliqué (mV/ECS)	R_{ox} (k Ω .cm ²)
$E_{corr} = -490$	136
$E_{corr} + 100 \text{ mV} = -390$	175
$E_{corr} + 200 \text{ mV} = -290$	338

Tableau III - 4. Paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance tracés après 3 heures d'immersion à E_{corr} , à $E_{corr} + 100 \text{ mV}$, et à $E_{corr} + 200 \text{ mV}$ dans la solution aérée (partie haute fréquence).

Des mesures d'impédance électrochimique sur l'ébauche – fil unitaire de diamètre 9,5 mm à partir duquel le fil fin a été tréfilé – en milieu aéré au potentiel de corrosion ont également été réalisées (Annexe 7). Les résultats montrent que les processus électrochimiques mis en jeu au potentiel de corrosion pour l'ébauche sont équivalents à ceux du fil fin, ce qui est en accord avec les résultats du Chapitre II qui ont montré que le fil recuit et l'ébauche avaient des comportements en corrosion très similaires contrairement au fil tréfilé avant recuit.

b. Câble

La Figure III - 16 montre les diagrammes d'impédance tracés après 3 heures d'immersion dans la solution aérée au potentiel de corrosion pour le câble. Lorsque les fils fins en alliage AA1370 sont toronnés pour former un câble présentant des cavités entre chaque fil, la réponse en impédance est significativement modifiée. Le diagramme d'impédance du câble selon la représentation de Nyquist présente une pente orientée à 45° par rapport à l'origine, caractéristique d'un phénomène de diffusion de l'oxygène dans un système poreux. Ces observations laissent à penser que le comportement en corrosion du câble est contrôlé par la diffusion de l'oxygène dans les cavités du câble ce qui suppose une pénétration de l'électrolyte dans le câble, comme cela a été démontré précédemment.

3. Comportement en corrosion du câble

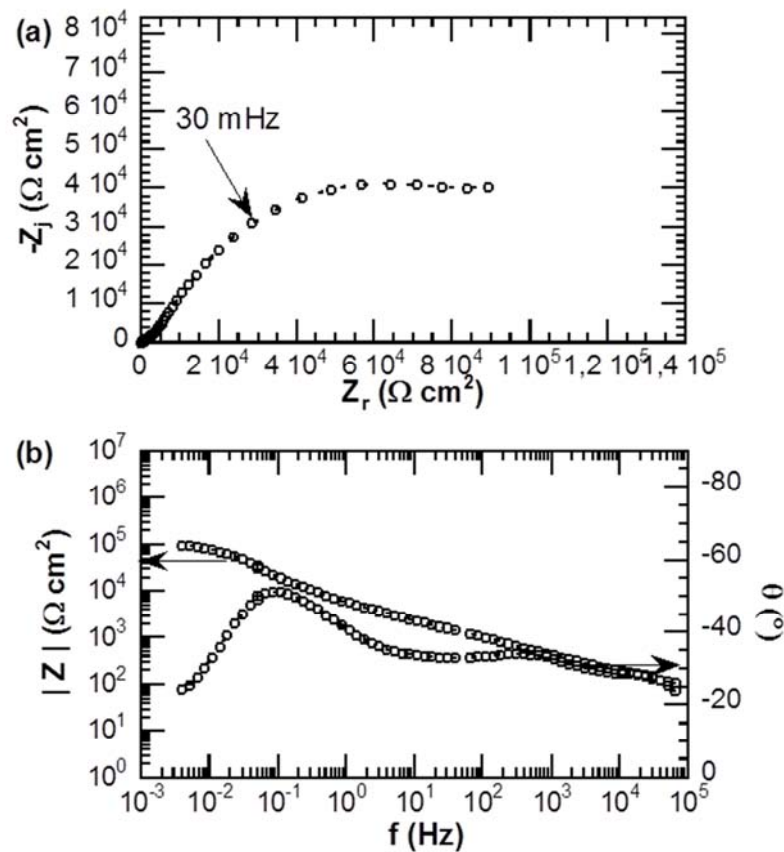


Figure III - 16. Diagrammes d'impédance du câble après 3 heures d'immersion dans la solution aérée selon (a) la représentation de Nyquist et (b) la représentation de Bode.

Pour vérifier cette hypothèse, des mesures d'impédance ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales sur un échantillon de câble pour lequel les cavités ont été colmatées (Figure III - 17). Les diagrammes d'impédance obtenus ont une allure similaire à ceux obtenus pour un fil isolé : effectivement, on peut observer que les diagrammes d'impédance correspondant au fil isolé et au câble sans cavité se superposent quel que soit le domaine de fréquences. Ainsi, lorsque l'électrolyte ne peut pas s'infiltrer dans les cavités du câble, les mêmes processus électrochimiques que ceux d'un fil isolé sont observés pour le câble.

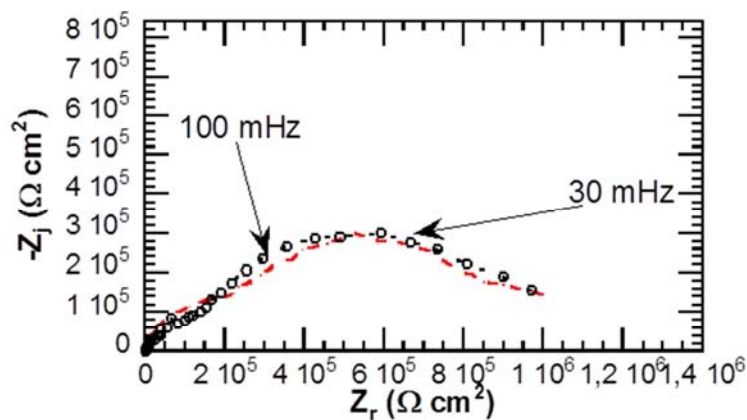


Figure III - 17. Diagrammes d'impédance du fil (-) et du câble sans cavité (o) après 3 heures d'immersion dans la solution aérée selon la représentation de Nyquist.

Ces résultats confirment donc que le comportement électrochimique d'un câble est contrôlé par la diffusion de l'oxygène dans les cavités du câble en relation avec la pénétration de l'électrolyte dans ces cavités. Ainsi, les processus électrochimiques associés sont représentatifs d'un système poreux.

Les processus électrochimiques contrôlant l'endommagement en corrosion du fil et du câble ayant été identifiés, le paragraphe qui suit présente des mesures électrochimiques réalisées au cours du temps afin de comparer les cinétiques de corrosion d'un câble et d'un fil isolé.

3.3 Cinétique de corrosion & évolution des systèmes au cours du temps

a. Mesure du potentiel de corrosion

Les résultats présentés dans le paragraphe 3.1. ont montré que le suivi du potentiel de corrosion au cours du temps du fil et du câble pouvait donner des indications intéressantes sur l'endommagement en corrosion de ces deux systèmes. Les données présentées dans ce précédent paragraphe ont donc été complétées pour des temps d'exposition à l'électrolyte plus longs.

La Figure III - 18 montre donc la variation du potentiel de corrosion du câble et du fil dans la solution mixte (Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$) au cours du temps d'immersion. Pour chaque temps d'immersion, la valeur moyenne et l'écart-type du potentiel de corrosion du fil et du câble ont été calculés à partir de plusieurs essais électrochimiques : respectivement 20, 15, 12, 6 et 4 mesures après 1, 3, 24, 72 et 168 heures d'immersion. Comme cela avait déjà été observé pour des temps d'immersion courts (inférieurs à 24 heures), une faible dispersion des valeurs du potentiel de corrosion est relevée : ainsi, le potentiel de corrosion est considéré comme un paramètre dont l'évolution au cours du temps peut apporter des informations sur l'endommagement en corrosion pour le câble et le fil.

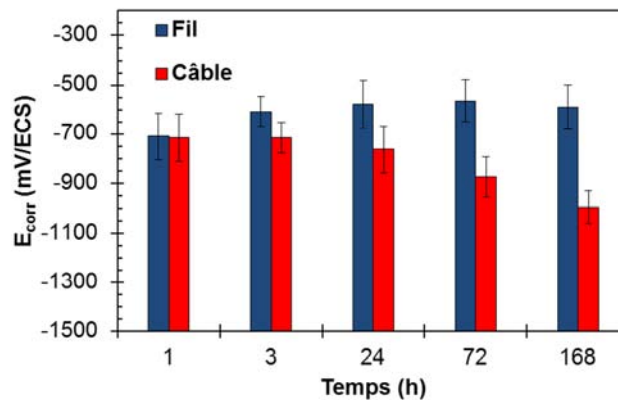


Figure III - 18. Potentiels de corrosion obtenus pour le fil et le câble après différents temps d'immersion dans la solution mixte (Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$).

Pour le fil, les résultats montrent que le potentiel de corrosion continue à rester relativement stable après 24 heures d'immersion et cela jusqu'à 168 heures d'essai. Pour le câble en revanche, il avait été noté dans le précédent paragraphe que, dès 24 heures d'immersion, le potentiel de corrosion du câble évoluait vers des valeurs plus négatives. Les essais complémentaires réalisés ici confirment cette tendance avec un potentiel de corrosion qui continue à chuter fortement après 72 heures et 168 heures d'exposition au milieu.

Les micrographies des électrodes de travail dans la solution mixte (Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$) mettent clairement en évidence des différences de cinétique d'endommagement en corrosion (Figure III - 19). Après 3 heures d'immersion, pour le fil et pour le câble, la matrice se dissout autour de certains précipités intermétalliques grossiers, et de

3. Comportement en corrosion du câble

petites piqûres commencent à s'initier sur certains précipités (Figure III - 19a et b). Après 168 heures d'immersion, la surface du fil est recouverte de petites piqûres initiées sur les précipités, alors que sur la surface du câble, de larges piqûres se sont développées et des filaments de corrosion se sont formés autour de ces piqûres (Figure III - 19c et d).

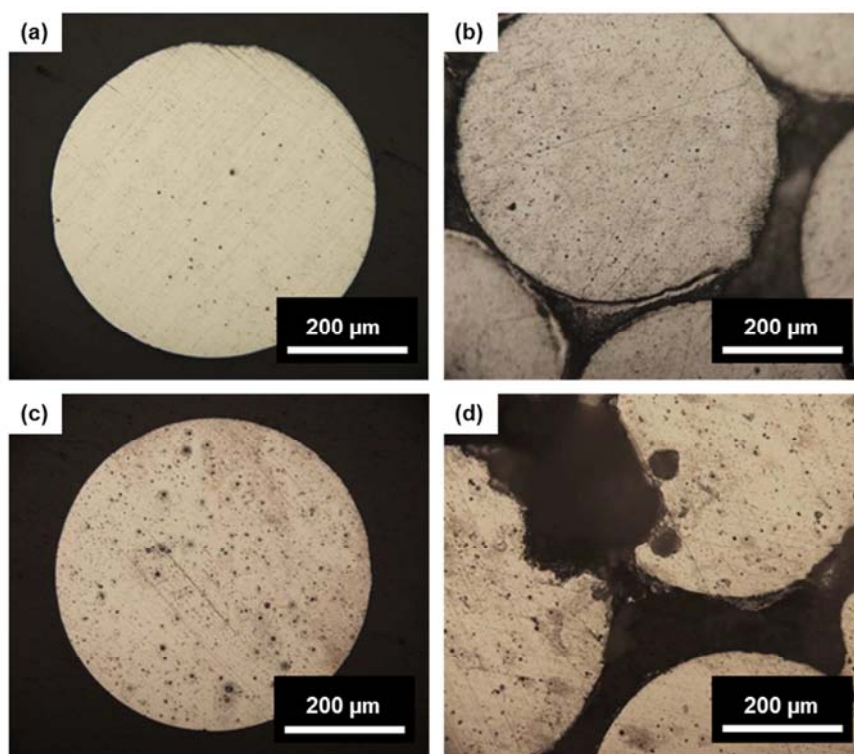


Figure III - 19. Micrographies de la surface des électrodes de travail après 3 heures d'immersion et 168 heures d'immersion dans la solution mixte $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ pour (a, c) le fil et (b, d) le câble.

Ces observations montrent que la rupture du film passif formé en milieu aqueux sur la surface de l'aluminium a lieu dès 3 heures d'immersion ; de plus, la sensibilité à la corrosion par piqûres au cours du temps augmente de manière significative lors du passage d'un fil à un câble. Ces observations donnent ainsi une première idée quant à la cinétique d'endommagement en corrosion d'un câble, qui semblerait plus grande que celle d'un fil. Cela peut être mis en relation avec les processus électrochimiques identifiés dans le paragraphe précédent. Pour le câble, le comportement en corrosion est contrôlé par la pénétration de l'électrolyte dans les cavités existant entre les fils : lorsque le temps d'immersion augmente, cet électrolyte piégé, comme tout milieu confiné, voit sa composition évoluer fortement, pour ce qui concerne la teneur en oxygène dissous mais aussi sa teneur en différents ions. Globalement l'électrolyte piégé devient plus agressif ce qui génère une cinétique d'endommagement très forte. Il semblerait, d'après les seuls résultats de suivi du potentiel de corrosion, que, dès 24 heures d'immersion, la composition de l'électrolyte piégé dans les cavités ait suffisamment évolué pour que le comportement en corrosion du câble se distingue fortement de celui du fil isolé.

b. Mesures d'impédance électrochimique

Pour compléter les résultats précédents, des mesures d'impédance ont été réalisées pour le fil et le câble pour différents temps d'immersion au potentiel de corrosion dans la solution mixte (Na_2SO_4 $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ + NaCl $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Les diagrammes d'impédance obtenus pour le fil sont présentés sur la Figure III - 20a (représentation de Nyquist) et la Figure III - 20b (représentation de Bode). Durant les 10 premières heures d'immersion, les diagrammes d'impédance peuvent

être décrits comme cela a été fait précédemment pour les mesures réalisées après 3 heures d'immersion. Effectivement, les diagrammes d'impédance se caractérisent par deux constantes de temps. La constante de temps située en basses fréquences est attribuée aux réactions de transfert de charge (oxydation du métal/réduction de l'oxygène) et la constante de temps en hautes fréquences est attribuée au film d'oxyde.

En revanche, à partir de 24 heures d'immersion, les diagrammes d'impédance électrochimique évoluent et la réponse en impédance ne correspond plus qu'à une seule constante de temps attribuée à la corrosion du métal. Ainsi lorsque le film passif se rompt, et que les premières piqûres apparaissent, la constante de temps liée aux propriétés du film passif disparaît sur les diagrammes d'impédance ; la boucle observée sur un large domaine de fréquences correspond alors aux réactions de transfert de charge et plus particulièrement à la corrosion du métal. En parallèle de ces modifications de l'allure générale des diagrammes d'impédance, à partir de 24 heures d'immersion, on observe une diminution du module de l'impédance lorsque le temps d'immersion augmente. Cette diminution confirme les modifications de la couche passive, qui la rendent moins protectrice au cours du temps d'immersion. Ces modifications pourraient être liées entre autres phénomènes à une dissolution ou à une hydratation du film passif au cours du temps (Hiroshi Saito, 1979).

Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus au potentiel de corrosion pour le câble en section transverse pour différents temps d'immersion sont présentés sur la Figure III - 21. De même que pour les mesures après 3 heures d'immersion, quel que soit le temps d'immersion, les diagrammes d'impédance en coordonnées de Nyquist se caractérisent par une pente orientée à 45°C par rapport à l'axe des abscisses en hautes fréquences, attribuée à la diffusion de l'oxygène dans les cavités du câble. Dès 3 heures d'immersion, les valeurs du module de l'impédance du câble sont plus basses que celle du fil, ce qui traduit un moins bon comportement en corrosion pour le câble.

De plus, on observe une diminution du module de l'impédance lorsque le temps d'immersion augmente, cette évolution étant bien marquée à partir de 24 h d'immersion. Ces résultats sont donc en bon accord avec l'évolution du potentiel de corrosion au cours du temps précédemment étudiée (Figure III - 18). Comme pour le fil, ils s'expliquent par les modifications de la couche passive, mais aussi par la pénétration de l'électrolyte dans le câble qui génère un milieu confiné propice à la propagation de la corrosion.

A partir de 24 heures d'immersion toujours, on observe clairement sur les diagrammes de Bode (Figure III - 21) qu'une deuxième constante de temps apparaît en hautes fréquences (500Hz). Cette constante de temps peut être liée aux processus de corrosion dans les zones confinées avec le déclenchement d'un phénomène de couplage entre le métal « extérieur » à la zone confinée (métal hors cavités du câble) et le métal dans la zone confinée, en contact avec l'électrolyte piégé. Ce phénomène de couplage contribuerait à expliquer la formation de piqûres proches des cavités.

3. Comportement en corrosion du câble

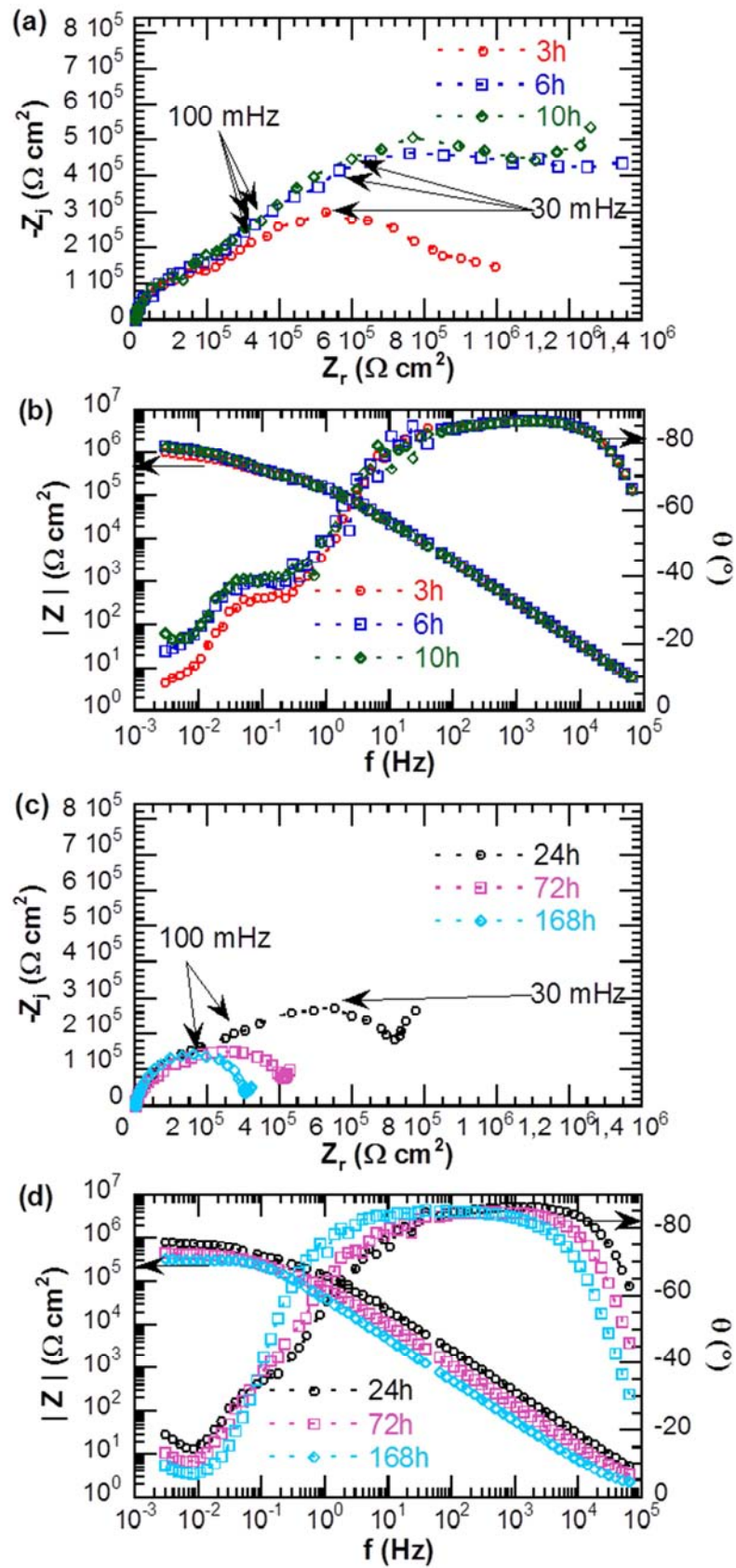


Figure III - 20. Diagrammes d'impédance du fil obtenus au potentiel de corrosion dans la solution mixte ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$) après des temps d'immersion (a, b) courts – 3h, 6h et 10h – et (c, d) longs – 24h, 72h et 168h.

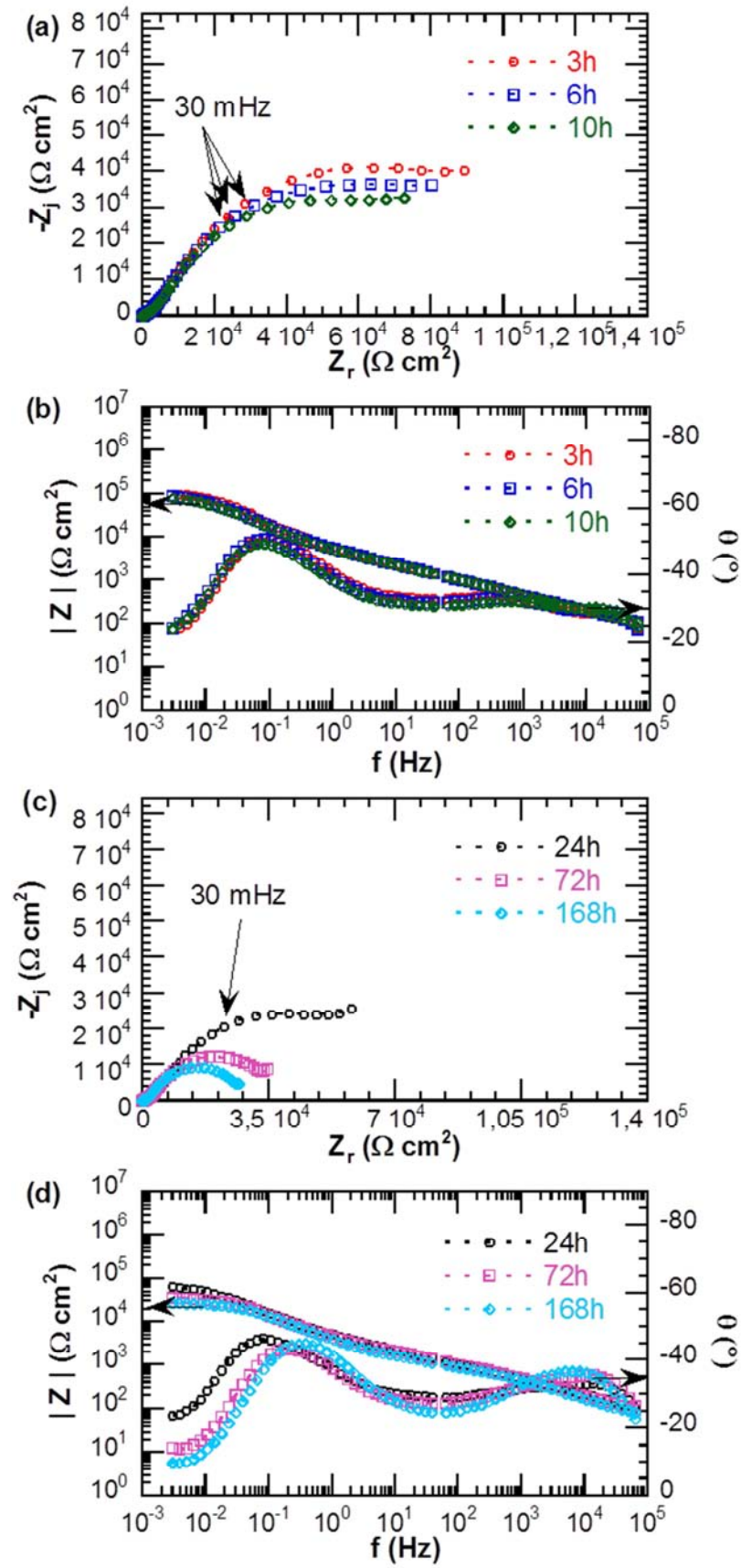


Figure III - 21. Diagrammes d'impédance du câble obtenus au potentiel de corrosion dans la solution mixte ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$) après des temps d'immersion (a, b) courts – 3h, 6h et 10h – et (c, d) longs – 24h, 72h et 168h.

3. Comportement en corrosion du câble

De façon à pouvoir évaluer plus quantitativement les cinétiques de dégradation du fil et du câble, les paramètres électrochimiques caractéristiques du fil et du câble ont été évalués. Pour ce qui concerne le fil, aux temps courts, les paramètres retenus sont, pour la boucle en hautes fréquences caractéristiques des propriétés du film d'oxyde, la résistance R_{ox} et les paramètres CPE α_{ox} et Q_{ox} , et pour la boucle en basses fréquences, une résistance de transfert de charge R_t . Pour les temps longs (supérieurs à 24 heures), compte-tenu de leur évolution, les diagrammes d'impédance sont caractérisés par une résistance de transfert de charge R_t et les paramètres CPE, α et Q . Pour le câble, sera évaluée la résistance de polarisation R_p .

Les valeurs de α_{ox} (et α) ont été déterminées graphiquement en traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence (Figure III - 22a) et en mesurant la valeur de la pente dans le domaine de fréquences associées au comportement CPE (M.E. Orazem, 2006). Les valeurs de Q_{ox} ont également été obtenues graphiquement en traçant le logarithme de Q_{ox} en fonction du logarithme de la fréquence (Figure III - 22b). Cette méthode graphique est simple d'utilisation et permet d'obtenir des valeurs de paramètres sans faire d'hypothèse sur un schéma électrique équivalent.

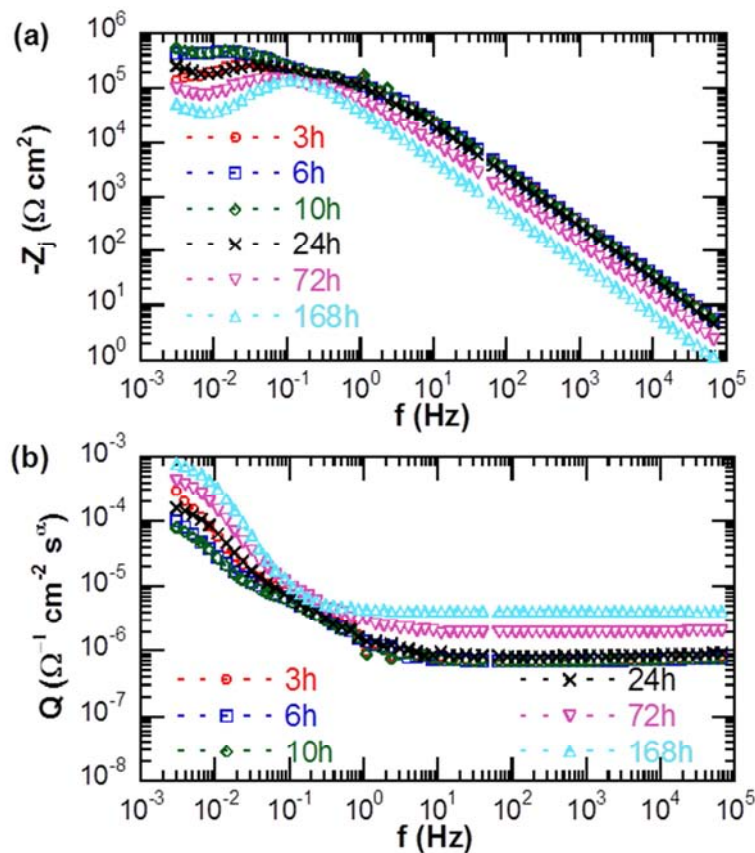


Figure III - 22. (a) partie imaginaire en fonction de la fréquence et variation de la pente (α) au cours du temps d'immersion, (b) Q_{ox} en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques pour le fil.

Les valeurs des paramètres obtenus graphiquement pour les six temps d'immersion étudiés pour le fil sont reportées dans Tableau III - 5.

Globalement, on observe que, jusqu'à 24 heures d'immersion, les paramètres R_{ox} , α_{ox} et Q_{ox} n'évoluent que très peu. Les valeurs de Q_{ox} augmentent faiblement de $7,35 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{0,95}$ à $8,64 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{0,95}$ durant les 24 premières heures d'immersion : ces valeurs sont relativement grandes pour être représentatives d'une capacité de couche d'oxydes (M.E. Orazem, 2006). Après 24 heures d'immersion, la faible diminution du paramètre α et l'augmentation de Q jusqu'à respectivement 0,94 et $4,25 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{0,94}$ à 168 heures d'immersion sont en accord avec, d'une part, une modification de la couche passive en termes d'épaisseur et/ou de composition chimique, et d'autre part, la corrosion du métal. La cinétique

d'endommagement du métal est en fait mieux décrite en tenant compte de l'évolution de R_t qui chute progressivement de 1010 à 821 $k\Omega.cm^2$ sur les 24 premières heures d'immersion puis jusqu'à 324 $k\Omega.cm^2$ après 168 heures d'exposition au milieu agressif.

		Temps (h)					
		3	6	10	24	72	168
Fil	$R_{ox} (k\Omega.cm^2)$	201	211	225	220	/	/
	α_{ox}	0,95	0,95	0,95	0,95	/	/
	$Q_{ox} (\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^a)$	$7,35.10^{-7}$	$7,28.10^{-7}$	$7,41.10^{-7}$	$8,64.10^{-7}$	/	/
	$R_t (k\Omega.cm^2)$	1010	1410	1370	821	439	324
	α	/	/	/	/	0,94	0,94
	$Q (\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^a)$	/	/	/	/	$1,98.10^{-6}$	$4,25.10^{-6}$
Cable	$R_p (k\Omega.cm^2)$	106	88	80	63	36	27

Tableau III - 5. Paramètres obtenus graphiquement à partir des diagrammes d'impédance du fil et du câble après différents temps d'immersion dans la solution mixte.

Pour ce qui concerne le câble, les valeurs de la résistance de polarisation ont été obtenues graphiquement et sont aussi reportées dans le Tableau III - 6. Une diminution de la résistance de polarisation R_p est observée dès les premières heures d'immersion mais la chute de ce paramètre devient très marquée à partir de 24 heures d'immersion, en accord avec les précédentes observations ce qui confirme l'évolution des processus électrochimiques au cours du temps pour le câble. La pénétration de l'électrolyte dans les cavités du câble favorise la création de zones confinées entre les fils constitutifs du câble. L'acidification du milieu due à une forte concentration en agents corrosifs dans les zones confinées accélère alors les processus de corrosion du câble.

Les résultats obtenus dans cette troisième partie du Chapitre III montrent que la pénétration de l'électrolyte dans les cavités du câble n'est pas négligeable ; bien au contraire, ce phénomène contrôle, au moins en partie, les processus électrochimiques qui ont lieu et, par là même, la cinétique de corrosion du câble. Il est donc apparu nécessaire d'étudier le comportement en corrosion du câble sous une autre géométrie, qui pourrait éventuellement moins favoriser la pénétration de l'électrolyte entre les fils constitutifs du câble mais qui correspond aussi à une configuration proche de celle rencontrée en service. Ainsi, nous avons voulu étudier le comportement en corrosion d'un câble dénudé sans préparation de surface, exposé à l'électrolyte selon le sens de tréfilage des fils. Cette étude est présentée dans le dernier paragraphe de cette partie du Chapitre.

3.4 Influence de la configuration de l'électrode

Dans le cas d'une configuration en sens long (SL) de l'électrode de travail du câble, compte-tenu du toronnage des fils les uns avec les autres, il est possible que l'électrolyte ne puisse pas s'infiltrer jusqu'au cœur de l'âme du câble.

La pénétration de l'électrolyte a donc été évaluée pour une telle configuration : pour quantifier ce phénomène, nous avons compté le nombre de fils corrodés dans le câble après immersion suivi d'une polarisation anodique dans une solution agressive en milieu $Na_2SO_4 \ 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + NaCl \ 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. L'observation en coupe de l'électrode de travail après essai électrochimique a permis de calculer, pour chaque essai, le nombre de fils corrodés, et donc la surface de métal vue par l'électrolyte qui s'infiltré à l'intérieur du câble. Pour ces essais en

3. Comportement en corrosion du câble

section longitudinale, le contrôle de la surface apparemment vue par l'électrolyte est rendu possible en délimitant la longueur exposée par une couche de vernis protecteur sur les extrémités de la partie dénudée du câble.

Les valeurs obtenues suite à ces essais sont reportées sur la Figure III - 23. On peut observer que l'électrolyte s'infiltre entre les fils du câble dès l'immersion de l'échantillon, le nombre de fils corrodés n'évoluant pas de manière significative en fonction du temps d'immersion. Toutefois, sur les 50 fils constitutifs du câble, seuls 32 fils sont corrodés : ce sont les fils qui se situent, pour une longueur de câble donnée, le plus en périphérie du câble. Les fils au cœur du câble ne sont pas corrodés ce qui laisse entendre que l'électrolyte n'a pas pénétré jusqu'au cœur du câble. Ainsi, pour le tracé des courbes de polarisation, le calcul des densités de courant sera basé sur une surface vue par l'électrolyte prenant en compte un nombre moyen de fils corrodés – donc en contact avec l'électrolyte – de 32. Cela signifie que nous avons considéré une surface moyenne de 10,5 cm², correspondant à 32 fils de diamètre 0,52 mm et de longueur 20 mm.

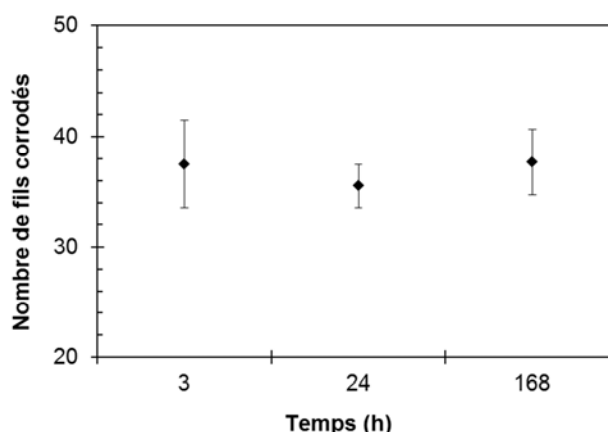


Figure III - 23. Calcul du nombre de fils corrodés dans un câble dénudé pour différents temps d'immersion dans la solution Na_2SO_4 $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ + NaCl $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Par ailleurs, ce résultat suggère, tout d'abord, que la problématique du confinement de l'électrolyte mise en évidence pour le câble en section transverse risque d'être moins prégnante pour le câble en configuration longitudinale et, ensuite, que l'endommagement en corrosion d'un câble en configuration longitudinale sera moins important que lorsque le câble est considéré en section transverse.

Afin de vérifier ces hypothèses, le comportement en corrosion d'un câble en configuration longitudinale a été étudié. De façon à pouvoir comparer le comportement en corrosion du fil et du câble selon la configuration des électrodes de travail et pour les mêmes conditions opératoires, une électrode de travail d'un fil en sens longitudinal a été préparée. La configuration de ces électrodes de travail est décrite dans la deuxième partie de ce chapitre.

Cette étude nous a paru indispensable compte tenu de l'influence de la section exposée à l'électrolyte sur le comportement en corrosion mise en évidence dans le Chapitre II, en lien avec la microstructure de l'alliage AA1370. Par ailleurs, on rappelle aussi ici que l'électrode de travail du câble en sens longitudinal n'a subi aucune préparation de surface. Aussi, pour être en mesure de discerner les effets de l'état de surface des autres effets étudiés, nous avons réalisé certains essais électrochimiques sur le fil en sens longitudinal pour deux états de surface, à savoir sans préparation de surface ou avec une préparation de surface analogue à celle utilisée précédemment pour les travaux sur les électrodes en section transverse.

a. Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps

Quand on analyse les résultats obtenus pour le fil (Figure III - 24), on peut observer tout d'abord que, pour un état de surface poli, le fil en sens longitudinal a un potentiel de corrosion

plus négatif que pour une section transverse, quel que soit le temps d'immersion et en accord avec les résultats obtenus dans le Chapitre II. Ensuite, pour des fils en sens longitudinal, on observe que le potentiel de corrosion mesuré est plus négatif quand le fil est poli que quand il n'a subi aucune préparation de surface. De plus, le potentiel de corrosion du fil en configuration longitudinale non poli reste globalement stable au cours des 168 h d'immersion alors qu'on observe une diminution du potentiel de corrosion pour le fil poli aux temps longs. Par analogie avec les suivis de potentiel de corrosion précédents, on serait donc tenté de penser que le fil en sens longitudinal non poli résiste mieux à la corrosion que le fil poli. Les résultats obtenus pour le câble montrent aussi que la préparation de surface et la configuration de l'électrode de travail jouent un rôle important sur l'évolution du potentiel de corrosion du système au cours du temps. En sens long, comme en section transverse, on observe que le potentiel de corrosion du fil (non poli) est toujours moins négatif que celui du câble (non poli) qui, de plus, diminue beaucoup plus au cours du temps que celui du fil. Comme précédemment, par analogie avec les résultats précédents, ces résultats nous amènent à penser que le câble en sens longitudinal résiste moins bien à la corrosion que le fil dans la même configuration ce qui serait en accord avec les résultats précédemment obtenus en section transverse. Par ailleurs, on observe qu'après 168 heures d'immersion, le potentiel de corrosion du câble en configuration longitudinale (SL) n'atteint pas des valeurs aussi négatives que celui du câble en section transverse (configuration ST). Cela laisse entendre que le toronnage des fils les uns avec les autres limiterait la pénétration de l'électrolyte au sein du câble : la création d'un milieu confiné serait donc plus difficile dans cette configuration ce qui est en accord avec le calcul du nombre de fils corrodés précédemment effectués et suggérerait un meilleur comportement en corrosion du câble en sens long qu'en sens transverse.

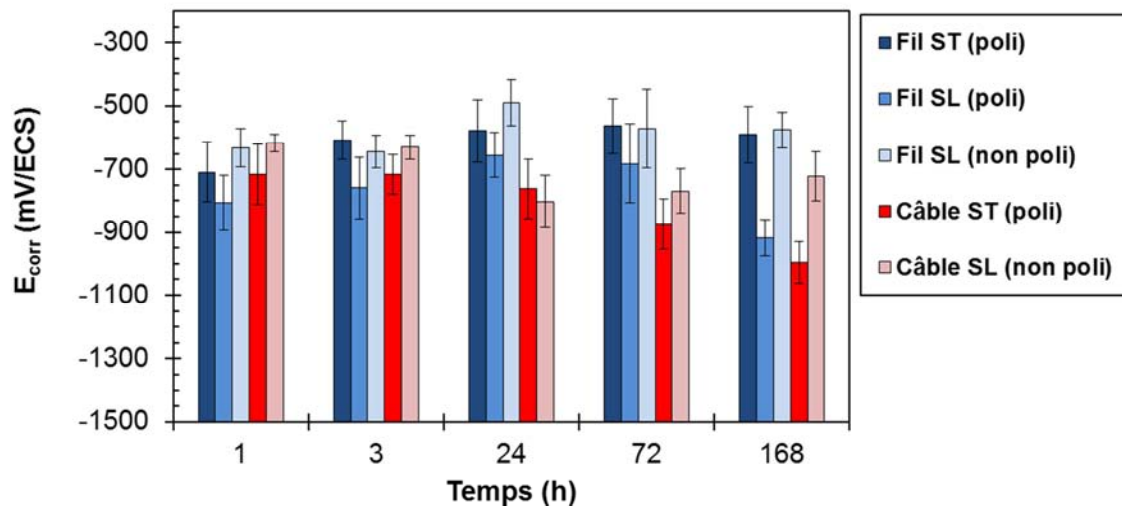


Figure III - 24. Potentiels de corrosion obtenus après différents temps d'immersion dans la solution mixte (Na_2SO_4 $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ + NaCl $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) pour le fil et le câble en configurations SL (sens longitudinal) et ST (sens transverse). L'état de surface des échantillons (poli ou non poli) est indiqué entre parenthèse dans la légende.

3. Comportement en corrosion du câble

Les observations réalisées en microscopie optique sur des câbles après 168 heures d'immersion au potentiel de corrosion en configuration SL montrent effectivement un endommagement en corrosion très faible du câble dans cette configuration (Figure III - 25).

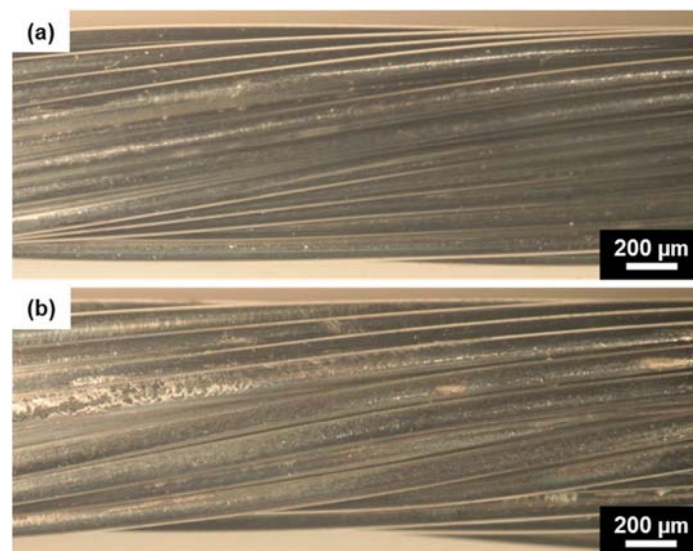


Figure III - 25. Observation de l'état de surface d'un câble en configuration SL (a) avant et (a) après 168 heures d'immersion dans la solution mixte (Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$).

b. Mesures d'impédance électrochimique

- Le fil – sens longitudinal

Pour compléter les suivis de potentiel de corrosion, des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées sur deux électrodes de travail correspondant au sens longitudinal du fil, la première n'ayant subi aucune préparation de surface et la seconde ayant subi un polissage mécanique. La Figure III - 26 présente les diagrammes d'impédance tracés après 3 heures d'immersion dans la solution aérée mixte (Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$) pour ces deux électrodes de fil nommées respectivement « Aucun polissage » et « Avec polissage ». Les diagrammes d'impédance du fil en section transverse (poli) décrits précédemment sont reportés en pointillés rouges.

La réponse en impédance du fil en sens longitudinal ayant subi un polissage mécanique (« Avec polissage » – marqueurs sous forme de losanges bleus) est similaire à celle obtenue pour le fil en sens transverse, poli de manière identique : elle est caractérisée par deux constantes de temps, attribuées, pour les hautes fréquences, au film d'oxyde formé à la surface de l'aluminium et, pour les basses fréquences, aux réactions de transfert de charge. Nous n'étudierons pas davantage les éventuelles différences pouvant être mises en évidence entre sections transverses et longitudinales, qui avaient été mises en évidence dans le Chapitre II. Comme dit précédemment, le câble en sens longitudinal étant étudié sans préparation de surface, nous considérerons ici essentiellement la réponse en impédance du fil en sens longitudinal non poli. Ainsi, pour ce fil n'ayant subi aucune préparation de surface (« Sans polissage » – marqueurs sous forme de ronds noirs), une seule constante de temps est identifiée, liée probablement aux réactions de transfert de charge. Ce résultat n'est pas sans rappeler la réponse en impédance du fil en section transverse poli pour de temps longs d'immersion. D'ailleurs, on peut remarquer que le module de l'impédance pour le fil en sens longitudinal non poli est beaucoup plus faible que pour les deux autres fils. Ces premières observations laissent entendre un comportement en corrosion très différent d'un fil en sens longitudinal non poli, ce qui est très probablement lié à la nature de la couche d'oxyde et aux éventuels effets de l'écrouissage induit par le polissage (cf. annexe 5). On notera ici une première difficulté : les précédentes mesures de potentiel de corrosion nous avaient amenés à penser que, sans préparation de surface, le fil aurait un meilleur comportement en corrosion. Les mesures d'impédance semblent dire le contraire. Ceci étant dit, les mesures d'impédance ont été

complétées et, dans les travaux qui suivent, l'objectif est donc d'identifier les processus électrochimiques mis en jeu au potentiel de corrosion pour le fil en sens longitudinal sans préparation de surface pour pouvoir comparer les résultats à ceux obtenus pour le câble.

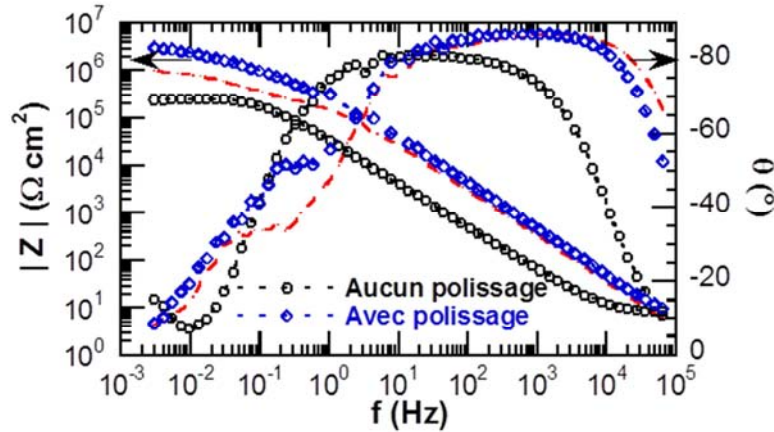


Figure III - 26. Diagrammes d'impédance après 3 heures d'immersion au potentiel de corrosion dans la solution mixte pour le fil en configuration longitudinale avec et sans polissage. Les diagrammes d'impédance du fil en section transverse (poli) sont rappelés en pointillés rouge.

On peut supposer que la partie capacitive en hautes fréquences des diagrammes d'impédance obtenus à E_{corr} est principalement caractéristique de la couche d'oxyde. Néanmoins, il faut également prendre en compte la réaction cathodique se produisant à la surface de la couche d'oxyde et des particules intermétalliques. Ces processus électrochimiques peuvent être décrits par plusieurs paramètres, tels que la résistance de transfert de charges (R_t), la capacité de double couche (C_{dl}), la capacité et la résistance associées à la couche d'oxyde (R_{ox}), sans oublier dans les paramètres à considérer la résistance de l'électrolyte (R_e).

La présence d'une seule constante de temps sur les diagrammes d'impédance ne permet pas de différencier les différents processus ; on peut alors définir une capacité totale, $\frac{1}{C_{\text{tot}}} = \frac{1}{C_{dl}} + \frac{1}{C_{ox}} \cong \frac{1}{C_{ox}}$ où la capacité de double couche est supposée plus élevée que la capacité de la couche d'oxyde, et une résistance de polarisation $R_p = R_{tc} + R_{ox}$.

Dans la suite, nous analyserons les diagrammes d'impédance du fil en sens longitudinal non poli en considérant uniquement la résistance de polarisation R_p et les paramètres CPE, α et Q . Pour étudier la cinétique d'endommagement en corrosion de ce fil, les diagrammes d'impédance ont été tracés après différents temps d'immersion ; ils sont donnés sur la Figure III - 27.

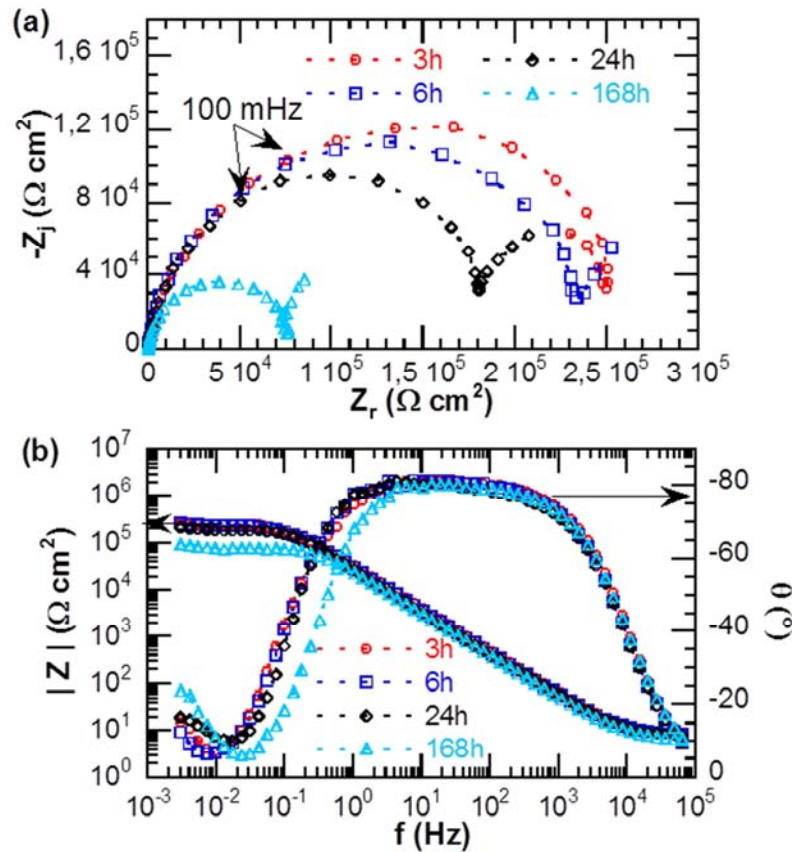


Figure III - 27. Diagrammes d'impédance obtenus pour le fil en configuration « SL-non poli » après différents temps d'immersion dans la solution mixte, (a) représentation de Nyquist et (b) représentation de Bode.

Les valeurs de résistance R_p ont été obtenues par extrapolation graphique à partir des diagrammes d'impédance. Comme observé précédemment, on relève des valeurs de R_p assez faibles (Tableau III - 6) et une diminution progressive de ces valeurs avec le temps d'immersion. Les valeurs des paramètres α et Q ont été obtenues graphiquement, suivant la même méthode que pour le fil en sens transverse (M.E. Orazem, 2006). On observe des valeurs de α qui diminuent légèrement au cours du temps d'immersion de 0,90 après 3 heures d'immersion à 0,88 après 168 heures. En parallèle, la valeur de Q augmente progressivement de $5,93 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{0,90}$ à $8,55 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{0,88}$ après 3 heures et 168 heures d'immersion respectivement. Ces évolutions des différents paramètres électrochimiques traduisent une modification du film de passivité et un endommagement en corrosion du fil au cours du temps.

Pour comparaison, les diagrammes d'impédance obtenus pour le fil en section transverse ont également été ré-exploités pour extraire les valeurs de R_p pour les différents temps d'exposition au milieu (Tableau III - 6). Les résultats montrent que les valeurs de R_p calculées pour le fil en configuration « SL-non poli » sont plus faibles que pour le fil en configuration « ST-poli », quel que soit le temps d'immersion ce qui est en accord avec les résultats du Chapitre II, tout autant que l'on néglige les effets d'état de surface.

		Temps (h)			
		3	6	24	168
	R_{p,SL}(kΩ.cm²)	257	235	182	75
SL	α_{SL}	0,90	0,89	0,88	0,88
	Q_{SL} (Ω⁻¹.cm⁻².s^a)	5,93.10 ⁻⁶	6,93.10 ⁻⁶	7,86.10 ⁻⁶	8,55.10 ⁻⁶
ST	R_{p,ST}(kΩ.cm²)	1211	1621	1041	324

Tableau III - 6. Paramètres obtenus graphiquement à partir des diagrammes d'impédance après différents temps d'immersion dans la solution mixte pour le fil en configuration « SL- non poli ». Les valeurs de R_p pour le fil en configuration « ST-poli » sont également indiquées.

- Le câble – sens longitudinal

La Figure III - 28a représente les diagrammes d'impédance tracés après 3 heures d'immersion dans la solution aérée mixte (Na₂SO₄ 10⁻¹ mol.L⁻¹ + NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹) pour le câble en configuration longitudinale (« SL-non poli »). Le diagramme d'impédance obtenu dans les mêmes conditions opératoires pour le câble en section transverse (configuration « ST-poli ») est rappelé en pointillé noir. Pour le câble en configuration « SL-non poli », le diagramme d'impédance diffère très nettement de celui obtenu pour le câble en configuration « ST-poli », avec notamment l'absence de réponse caractéristique d'un système poreux. Pour le câble en configuration « SL-non poli », le diagramme d'impédance est effectivement caractérisé par une constante de temps clairement visible en hautes fréquences avec un épaulement visible vers les basses fréquences. Les diagrammes d'impédance ont également été tracés après différents temps d'immersion : ils sont donnés sur la Figure III - 28b. On peut observer que l'épaulement observé en basses fréquences devient de mieux en mieux défini quand le temps d'immersion augmente. De manière générale, ces diagrammes d'impédance sont relativement similaires à ceux obtenus pour le fil et pourraient être interprétés comme cela a été fait pour le fil, la constante de temps en hautes fréquences étant attribuée aux propriétés de la couche d'oxyde et la constante de temps basses fréquences aux phénomènes de transfert de charge. Ainsi, la forme générale des diagrammes d'impédance obtenus pour le câble en configuration « SL-non poli » est en adéquation avec le calcul du nombre de fils corrodés après immersion montrant que l'électrolyte ne pénètre pas jusqu'au cœur du câble dans cette configuration-là.

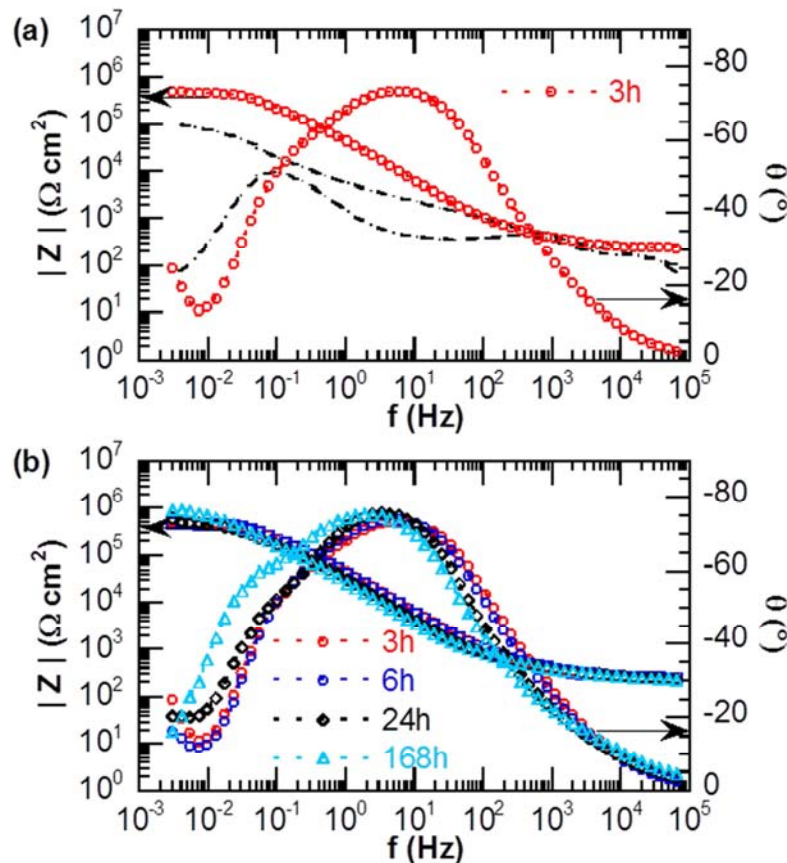


Figure III - 28. Diagrammes d'impédance pour le câble en configuration « SL-non poli » (a) après 3 heures d'immersion dans la solution mixte (le diagramme d'impédance pour le câble en configuration transverse est rappelé en pointillée noir) et (b) au cours du temps.

Compte-tenu de la complexité des diagrammes d'impédance obtenus, avec deux constantes de temps mal définies, nous avons, pour le câble en configuration « SL-non poli », exploité les diagrammes comme cela avait été fait pour le câble en configuration « ST-poli », et juste avant pour le fil en configuration « SL-non poli », c'est-à-dire en extrayant simplement une résistance de polarisation. Les valeurs de la résistance de polarisation obtenues graphiquement pour le fil et le câble en configuration « ST-poli » et pour le fil et le câble en configuration « SL-non poli » sont reportées dans le Tableau III - 7.

Si l'on se focalise dans un premier temps sur le câble en configuration « SL-non poli », on observe que les valeurs de R_p restent stables pendant les 24 premières heures d'immersion puis qu'une légère augmentation de la résistance de polarisation R_p est observée alors que, pour le câble en configuration « ST-poli », une diminution de R_p avait été observée au cours du temps. Par ailleurs, on peut relever que les valeurs de résistance de polarisation sont globalement plus faibles pour le câble en configuration « ST-poli » qu'en configuration « SL-non poli ». Tous ces résultats confirment ce qui avait été déjà observé avec le suivi du potentiel de corrosion à savoir une plus forte sensibilité à la corrosion du câble en configuration « ST-poli » par rapport à la configuration « SL-non poli ». Ces résultats pourraient s'expliquer par le fait que le toronnage des fils les uns avec les autres limite la pénétration de l'électrolyte au sein du câble quand celui-ci est exposé en sens longitudinal : la création d'un milieu confiné est donc plus difficile. Certains résultats semblent en revanche plus difficiles à expliquer. Ainsi, la comparaison des valeurs de R_p suggèrent que, en configuration « SL-non poli », le câble résiste mieux à la corrosion que le fil, alors que le contraire avait été observé en configuration « ST-poli ». Encore une fois, sur le principe cela pourrait être lié à la difficulté pour l'électrolyte de rentrer en contact avec les fils du câble en configuration « SL-non poli » d'où une meilleure résistance à la corrosion du câble par rapport au fil, alors qu'en configuration « ST-poli », la pénétration de l'électrolyte dans le câble semble plus aisée. Par ailleurs, ce résultat est en accord avec ce qui avait été observé par Chanel et al. (S. Chanel, 2001) pour des câbles en acier. Cependant, ces résultats sont

contradictoires par rapport aux suivis des potentiels de corrosion pour ce qui concerne la comparaison fil/câble en configuration « SL-non poli » : effectivement des potentiels de corrosion plus négatifs avaient été mesurés pour le câble par rapport au fil dans cette configuration.

		Temps (h)			
		3	6	24	168
Fil	$R_{p, ST} (k\Omega.cm^2)$	1211	1621	1041	324
	$R_{p, SL} (k\Omega.cm^2)$	257	235	182	75
Cable	$R_{p, ST} (k\Omega.cm^2)$	106	88	63	27
	$R_{p, SL} (k\Omega.cm^2)$	473	438	582	873

Tableau III - 7. Valeurs de résistance de polarisation obtenues graphiquement pour différents temps d'immersion pour le câble et le fil en configurations « ST-poli » et « SL-non poli ».

3. Comportement en corrosion du câble

4 CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE III

Ce chapitre a été consacré à la caractérisation de la résistance à la corrosion d'un câble constitué de 50 fils de diamètre 0,52 mm en alliage d'aluminium AA1370, utilisé dans les faisceaux électriques automobile, à l'aide de diverses techniques électrochimiques (chronopotentiométrie, courbes courant-tension, spectroscopie d'impédance électrochimique) couplées à des essais industriels. Tous les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence une différence de comportement en corrosion entre un câble et un fil isolé constitutif d'un câble. L'étude des processus électrochimiques se produisant pour ces deux systèmes a permis de mieux comprendre les différences de cinétique de corrosion entre le fil et le câble.

Pour le fil et le câble, considérés en section transversale, la caractérisation de l'endommagement en corrosion après différents temps d'immersion dans une solution agressive a permis d'identifier une cinétique d'endommagement en corrosion plus rapide pour le câble que pour le fil, quelle que soit l'agressivité du milieu (solution NaCl 0,5 mol.L⁻¹ ou solution mixte Na₂SO₄ 10⁻¹ mol.L⁻¹ + NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹). Tous les essais électrochimiques réalisés ont confirmé ces observations. Le potentiel de corrosion du câble est plus négatif que celui du fil et semble diminuer plus fortement au cours du temps d'immersion dans les deux milieux d'étude. L'analyse des courbes courant-tension et des diagrammes d'impédance électrochimique en milieu contenant des ions chlorures et sulfates, couplée aux observations des surfaces après essais, a permis de préciser le mécanisme de corrosion du câble. Le tracé des courbes courant-tension a permis de mettre en évidence des densités de courant anodique beaucoup plus élevées et une rupture de la passivité pour des potentiels plus négatifs pour le câble, par comparaison au fil, avec des piqûres qui se forment pour le câble sur la périphérie des fils, à proximité des cavités du câble. Les mesures d'impédance ont révélé des processus de corrosion caractéristiques de milieux poreux pour le câble. Ce comportement particulier s'explique par la pénétration de l'électrolyte dans les cavités du câble : le confinement de l'électrolyte dans ces cavités conduit, après 24 heures d'immersion, à un milieu très agressif qui génère, pour le câble, un endommagement plus important que pour le fil.

En revanche, lorsque fil et câble sont considérés en configuration longitudinale dans un milieu contenant des ions chlorures et sulfates, l'endommagement en corrosion du câble est très réduit. Cela pourrait s'expliquer par le fait que le toronnage limite la pénétration de l'électrolyte entre les fils du câble ce qui se traduit par des valeurs de résistance de polarisation plus élevées pour le câble que pour le fil. A l'opposé, les mesures de suivi de potentiel de corrosion suggèrent une plus faible résistance à la corrosion du câble que du fil, résultat en contradiction avec les mesures d'impédance et les observations réalisées. Dans ce cas, les suivis de potentiel de corrosion n'apparaissent donc pas comme une méthode pertinente pour suivre l'endommagement en corrosion du câble.

Pour conclure, les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que la connaissance des processus électrochimiques se produisant sur un fil en alliage AA1370 ne suffit pas pour comprendre le comportement en corrosion d'un câble constitué de ces mêmes fils. Par ailleurs, la configuration d'un câble choisie pour étudier son comportement électrochimique joue un rôle non négligeable sur la détermination des processus électrochimiques mis en jeu au potentiel de corrosion en raison de la facilité qu'aura ou pas l'électrolyte pour pénétrer au sein des cavités du câble. Enfin, ce chapitre a permis de mener une réflexion sur les techniques permettant d'assurer un suivi de l'endommagement en corrosion d'un câble : ainsi, si, pour certaines configurations, les suivis de potentiels de corrosion apparaissent comme une méthode simple et efficace pour étudier la cinétique de dégradation d'un câble, pour d'autres configurations, ce type de mesures ne prend pas suffisamment en compte certains processus électrochimiques et une analyse réduite à ce type de mesures peut conduire à des conclusions erronées.

5 REFERENCES

- A -

A. Laurino E. Andrieu, J.P. Harouard, J. Lacaze, M.C. Lafont, G. Odemer, C. Blanc Corrosion Behavior of 6101 Aluminum alloy strand for automotive wires [Revue]. - [s.l.] : Journal of The Electrochemical Society, 2013. - C5069-C575 : Vol. 160.

- G -

G.J. Brug A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element [Revue]. - [s.l.] : Journal Electroanal Chemical, 1984. - 275-295 : Vol. 176.

- H -

Hiroshi Saito Toshio Shibata, Go Okamoto The inhibitive action of bound water in the passive film of stainless steel againsts chloride corrosion [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1979. - 693-708 : Vol. 19.

- J -

J.J. Perdomo I. Song Chemical and electrochemical conditions on steel under disbonded coatings : the effect of applied potential, solution resistivity, crevice thickness and holiday size [Revue]. - [s.l.] : Corrosion science, 2000. - 1389-1415 : Vol. 42.

J.O. Park C.H. Paik and R.C. Alkire Scanning Microsensors for measurement of local pH distributions at the microscale [Revue]. - [s.l.] : Journal of the Electrochemical Society, 1996. - L174-L176 : Vol. 143.

J-B. Jorcin M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy [Revue]. - [s.l.] : Electrochemical Acta, 2006. - 1473-1479 : Vol. 51.

- M -

M.E. Orazem N. Pébère, B. Tribollet Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data [Revue]. - [s.l.] : Journal of The Electrochemical Society, 2006. - B129-B136 : Vol. 153 (4).

- O -

O. Seri M. Imaizumi The dissolution of FeAl₃ Intermetallic compound and deposition on aluminum in AlCl₃ solution [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1990. - 1121-1133 : Vol. 30.

- R -

R. Oltra B. Malki, F. Rechou Influence of aeration on the localized trenching on aluminum alloys [Revue]. - [s.l.] : Electrochimica Acta, 2010. - 4536-4542 : Vol. 55.

R. Rambat A.J. Davenport, G.M. Scamans and A. Afseth Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminum [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2006. - 3455-3471 : Vol. 48.

- S -

S. Chanel N. Pébère An investigation on the corrosion of brass-coated steel cords for tyres by electrochemical techniques [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2001. - 413-427 : Vol. 43.

S.H. Zhang S.B. Lyon Anodic processes on iron covered by thin, dilute electrolyte layers (I)-anodic polarisation [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1994. - 1289-1307 : Vol. 36.

- W -

W.-J. lee S.-I. Pyun Effects of sulphate ion additives on the pitting corrosion of pure aluminium in 0.01 M NaCl solution [Revue]. - [s.l.] : Electrochimica Acta, 2000. - 1901-1910 : Vol. 45.

- Y -

Y. Ishikawa S. Kawakami Effects of Salt Corrosion on the Adhesion of Brass Plated Steel Cord to Rubber [Revue]. - [s.l.] : Rubber Chemistry and Technology, 1986. - Vol. 59.

Y. Yamano T. Hosokawa Development of aluminum wiring harness [Revue]. - [s.l.] : SEI Technical Review, 2011. - 73.

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Figure III - 1. Représentation des conditions de mesures d'impédance électrochimique sur une courbe de polarisation.....	103
Figure III - 2. Coupe transversale du câble observée par microscopie optique.....	108
Figure III - 3. Photographie d'une électrode de travail réalisée à partir d'un câble.....	109
Figure III - 4. Abattement des propriétés mécaniques du fil et du câble.....	111
Figure III - 5. Potentiels de corrosion du fil et du câble obtenus après différents temps d'immersion dans la solution NaCl 0,5 mol.L ⁻¹	112
Figure III - 6. Courbes courant-tension obtenues pour le fil et pour le câble après 1 heure d'immersion au potentiel de corrosion dans une solution de NaCl 0,5 mol.L ⁻¹	113
Figure III - 7. Micrographies de la surface des électrodes de travail après 4 heures d'immersion dans la solution NaCl 0,5 mol.L ⁻¹ pour (a) le fil et (b) le câble, et après un balayage anodique pour (c) le fil et (d) le câble.....	114
Figure III - 8. Profondeur de pénétration de l'électrolyte par capillarité dans un câble immergé en milieu NaCl 0,5 mol.L ⁻¹ pour différents temps d'immersion.....	114
Figure III - 9. Courbes courant-tension obtenues après 1 heure d'immersion dans la solution NaCl 0,5 mol.L ⁻¹ pour le câble avec une surface corrigée. Les courbes correspondant au fil et au câble avec une surface non corrigée sont rappelées.....	115
Figure III - 10. Potentiel de corrosion du fil et du câble obtenus après différentes durées d'immersion dans la solution mixte Na ₂ SO ₄ 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ + NaCl 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹	116
Figure III - 11. Courbes courant-tension obtenues après 1 heure d'immersion dans la solution mixte Na ₂ SO ₄ 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ + NaCl 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ pour un fil et pour un câble en prenant en compte des surfaces corrigées et non corrigée.....	117
Figure III - 12. Micrographies de la surface des électrodes de travail après 4 heures d'immersion dans la solution chlorurée et sulfatée pour (a) le fil et (b) le câble et après une polarisation anodique pour (c) le fil et (d) le câble.....	118
Figure III - 13. Diagrammes d'impédance du fil après 3 heures d'immersion au potentiel de corrosion dans la solution aérée selon deux représentations (a) représentation de Nyquist et (b) représentation de Bode.....	119
Figure III - 14. Diagramme d'impédance du fil après 3 heures d'immersion dans la solution désaérée au potentiel de corrosion. Les courbes obtenues en milieu aéré sont rappelées en pointillés rouges.....	119
Figure III - 15. Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus après 3 heures d'immersion dans la solution aérée dans le domaine anodique à (○) E = E _{corr} + 100 mV et (○) E = E _{corr} + 200 mV, (a) représentation de Nyquist et (b) représentation de Bode. Les courbes obtenues en milieu aérée au potentiel de corrosion sont rappelées en pointillés rouges.....	120
Figure III - 16. Diagrammes d'impédance du câble après 3 heures d'immersion dans la solution aérée selon (a) la représentation de Nyquist et (b) la représentation de Bode.....	122
Figure III - 17. Diagrammes d'impédance du fil (-) et du câble sans cavité (○) après 3 heures d'immersion dans la solution aérée selon la représentation de Nyquist.....	122
Figure III - 18. Potentiels de corrosion obtenus pour le fil et le câble après différents temps d'immersion dans la solution mixte (Na ₂ SO ₄ 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ + NaCl 10 ⁻³ mol.L ⁻¹).	123
Figure III - 19. Micrographies de la surface des électrodes de travail après 3 heures d'immersion et 168 heures d'immersion dans la solution mixte Na ₂ SO ₄ + NaCl pour (a, c) le fil et (b, d) le câble.....	124
Figure III - 20. Diagrammes d'impédance du fil obtenus au potentiel de corrosion dans la solution mixte (Na ₂ SO ₄ + NaCl) après des temps d'immersion (a, b) courts – 3h, 6h et 10h – et (c, d) longs – 24h, 72h et 168h.....	126
Figure III - 21. Diagrammes d'impédance du câble obtenus au potentiel de corrosion dans la solution mixte (Na ₂ SO ₄ + NaCl) après des temps d'immersion (a, b) courts – 3h, 6h et 10h – et (c, d) longs – 24h, 72h et 168h.....	127
Figure III - 22. (a) partie imaginaire en fonction de la fréquence et variation de la pente (α) au cours du temps d'immersion, (b) Q _{ox} en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques pour le fil.....	128
Figure III - 23. Calcul du nombre de fils corrodés dans un câble dénudé pour différents temps d'immersion dans la solution Na ₂ SO ₄ 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ + NaCl 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	130

Figure III - 24. Potentiels de corrosion obtenus après différents temps d'immersion dans la solution mixte (Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$) pour le fil et le câble en configurations SL (sens longitudinal) et ST (sens transverse). L'état de surface des échantillons (poli ou non poli) est indiqué entre parenthèse dans la légende. 131

Figure III - 25. Observation de l'état de surface d'un câble en configuration SL (a) avant et (a) après 168 heures d'immersion dans la solution mixte (Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$). 132

Figure III - 26. Diagrammes d'impédance après 3 heures d'immersion au potentiel de corrosion dans la solution mixte pour le fil en configuration longitudinale avec et sans polissage. Les diagrammes d'impédance du fil en section transverse (poli) sont rappelés en pointillés rouge. 133

Figure III - 27. Diagrammes d'impédance obtenus pour le fil en configuration « SL-non poli » après différents temps d'immersion dans la solution mixte, (a) représentation de Nyquist et (b) représentation de Bode..... 134

Figure III - 28. Diagrammes d'impédance pour le câble en configuration « SL-non poli » (a) après 3 heures d'immersion dans la solution mixte (le diagramme d'impédance pour le câble en configuration transverse est rappelé en pointillée noir) et (b) au cours du temps..... 136

Tableau III - 1. Vitesses de corrosion atmosphérique pour l'aluminium..... 102

Tableau III - 2. Composition massique de l'alliage AA1370 utilisé pour la fabrication de câbles 107

Tableau III - 3. Données du constructeur sur le câble étudié..... 107

Tableau III - 4. Paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance tracés après 3 heures d'immersion à E_{corr} , à $E_{\text{corr}} + 100$ mV, et à $E_{\text{corr}} + 200$ mV dans la solution aérée (partie haute fréquence). 121

Tableau III - 5. Paramètres obtenus graphiquement à partir des diagrammes d'impédance du fil et du câble après différents temps d'immersion dans la solution mixte..... 129

Tableau III - 6. Paramètres obtenus graphiquement à partir des diagrammes d'impédance après différents temps d'immersion dans la solution mixte pour le fil en configuration « SL- non poli ». Les valeurs de R_p pour le fil en configuration « ST-poli » sont également indiquées. 135

Tableau III - 7. Valeurs de résistance de polarisation obtenues graphiquement pour différents temps d'immersion pour le câble et le fil en configurations « ST-poli » et « SL-non poli ». 137

CHAPITRE IV. COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ASSEMBLAGE ENTRE UN CÂBLE EN ALLIAGE AA1370 ET UNE PIÈCE DE CONNECTIQUE EN CUIVRE PUR

CHAPITRE IV. COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ASSEMBLAGE ENTRE UN CÂBLE EN ALLIAGE AA1370 ET UNE PIÈCE DE CONNECTIQUE EN CUIVRE PUR

1	Techniques expérimentales	150
1.1	Caractérisation microstructurale	150
a.	Microscopie optique	150
b.	Microscopie électronique à balayage	150
c.	Microscopie électronique en transmission.....	151
1.2	Caractérisation des propriétés mécaniques.....	151
a.	Traction	151
b.	Dureté	151
1.3	Caractérisation électrochimique	151
a.	Caractérisation du comportement global en corrosion.....	151
b.	Essais industriels de caractérisation de la tenue en corrosion	153
c.	Caractérisation électrochimique locale.....	155
2	Système d'étude : Microstructure et propriétés mécaniques.....	159
2.1	Présentation de l'assemblage	159
a.	Caractérisation des pièces assemblées	159
b.	Procédé d'assemblage	160
c.	Macrostructure de l'assemblage.....	161
2.2	Microstructure et propriétés mécaniques de l'assemblage.....	162
a.	Effet du procédé de soudage sur la microstructure des métaux soudés	162
b.	Propriétés mécaniques globales	166
c.	Propriétés mécaniques locales.....	166
3	Comportement en corrosion de l'assemblage	169
3.1	Mise en évidence du couplage galvanique Al/Cu	169
a.	Comportement en corrosion des matériaux pris individuellement	169
b.	Couplages galvaniques : Fil Al/Cu et Câble Al/Cu	173
3.2	Influence de l'environnement sur les cinétiques de corrosion des assemblages... ..	180
a.	Influence de l'agressivité du milieu.....	181
b.	Influence des conditions d'exposition	182
3.3	Compréhension des mécanismes de corrosion à l'interface Al/Cu	185
a.	Comportement en corrosion global de l'assemblage	186
b.	Observation de l'endommagement en corrosion.....	190
c.	Cartographies d'admittance locale	192
d.	Mesures d'impédance électrochimique locale.....	193
4	Conclusion générale du chapitre IV	199
	Références	200
	Liste des figures et des tableaux	202

L'une des techniques d'assemblage actuellement utilisées par LEONI, et que la société souhaite maintenir, est le soudage par ultrason. Ce mode d'assemblage, du fait de la déformation plastique qu'il génère associée à un apport d'énergie thermique non négligeable, peut conduire à des évolutions de la microstructure des matériaux. Or, dans le Chapitre II, ont été étudiées les évolutions microstructurales, que des traitements thermomécaniques peuvent générer pour l'alliage AA1370, ainsi que leur influence sur le comportement en corrosion de l'alliage étudié. Ainsi, la technique d'assemblage utilisée peut accroître l'hétérogénéité de la matière elle-même, et donc des comportements en corrosion, au niveau de l'assemblage, sachant que les modes de déformation peuvent varier d'un fil constitutif du câble à l'autre. De plus, selon les taux de déformation appliqués, les cavités constitutives de la géométrie du câble, identifiées dans le Chapitre III, seront toujours présentes sur la partie aluminium de l'assemblage. Par conséquent, la problématique du confinement d'un liquide corrosif au sein des cavités entre les fils constitutifs du câble est toujours à considérer.

Ainsi à l'échelle de l'assemblage Al/Cu, la difficulté consiste donc à évaluer les couplages galvaniques entre du cuivre pur massif et un « système poreux » et hétérogène en aluminium. Dans la littérature, les couplages galvaniques Al pur/Cu pur ont été largement étudiés. Effectivement, de nombreux auteurs ont montré qu'un assemblage entre de l'aluminium et du cuivre peut engendrer des phénomènes de corrosion galvanique à cause de l'écart entre les valeurs de potentiel de corrosion des deux métaux en solution aqueuse ((D. Wong, 1979), (M.G.A. Khedr, 1989), (M.G.A. Khedr, 1992)). Plus particulièrement dans le cas où l'aluminium et le cuivre sont en contact, certains auteurs ont mis en évidence une dissolution de l'aluminium due à une augmentation du pH à l'interface Al/Cu, créant une zone confinée dans laquelle la composition de l'électrolyte évolue rapidement (J.-B. Jorcin, 2008). L'influence de cette zone confinée sur le couplage galvanique Al/Cu a également été étudiée à l'aide d'une cellule à couche mince (C. Blanc, 2010). Ces études confirment l'influence des évolutions chimiques au sein de la zone confinée sur les processus de corrosion galvanique.

Par conséquent, compte-tenu de l'ensemble des résultats obtenus dans les étapes antérieures et des travaux recensés dans la littérature, l'objectif de ce chapitre est d'évaluer les couplages galvaniques entre une pièce massive en cuivre pur et un câble en alliage AA1370, considéré comme un « système poreux ». La démarche mise en œuvre vise à répondre à ces différentes problématiques pour proposer une vision globale du comportement en corrosion des assemblages étudiés. Cette démarche intègre le fait que les observations des dégradations in situ des connexions électriques montrent clairement des différences de durée de vie en fonction de la localisation des assemblages Al/Cu au sein du véhicule. Ces différences sont essentiellement liées à une diversité des niveaux d'agressivité des fluides présents dans un véhicule. De ce fait, dans le cadre de l'optimisation des produits Al/Cu souhaitée par LEONI, il s'agira également d'étudier et de comprendre l'influence du milieu sur les cinétiques de corrosion des assemblages Al/Cu.

Les deux premières parties de ce chapitre visent, d'une part à introduire les différentes techniques et conditions expérimentales utilisées dans cette démarche, et d'autre part à décrire le système d'étude, plus précisément les évolutions de microstructures et de propriétés mécaniques des métaux le constituant en relation avec le procédé de soudage. Une fois la complexité du système d'étude prise en main, plusieurs voies sont envisageables pour poursuivre l'étude du comportement en corrosion d'un assemblage Al/Cu. Dans un premier temps, les phénomènes de couplage galvanique entre l'alliage AA1370 et le cuivre pur ont été étudiés en prenant en compte l'influence de l'agressivité du milieu et la géométrie complexe du câble à l'origine de la création d'un milieu confiné. Puis la durabilité de l'assemblage, en termes de corrosion, a été étudiée sur la base d'essais conventionnels d'immersion et de cyclage en laboratoire complétés par des essais industriels de validation de la tenue en corrosion. Enfin, afin d'avoir une bonne compréhension des mécanismes de corrosion galvanique au sein de l'assemblage Al/Cu, il a été nécessaire d'utiliser des techniques expérimentales locales, telle que la spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL). Effectivement, la SIEL est une technique d'électrochimie non destructive qui a été dernièrement utilisée par plusieurs auteurs pour étudier la corrosion localisée sur des surfaces bimétalliques ((J.-B. Jorcin, 2008), (P. De Lima-Neto, 2008), (G. Baril, 2003), (S. Marcelin, 2015)). L'intérêt d'utiliser cette technique dans le cadre de notre étude est de pouvoir déterminer l'influence des cavités, présentes sur la partie aluminium de l'assemblage, sur les mécanismes de corrosion galvanique.

1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A l'instar des chapitres précédents, les propriétés microstructurales, mécaniques et électrochimiques de l'assemblage ont été caractérisées à l'aide de différentes techniques dont le principe a été décrit préalablement. Nous ne ferons donc ici que citer les techniques dont les caractéristiques sont identiques à celles décrites dans les précédents chapitres, et nous aborderons plus en détail les nouvelles techniques propres à l'étude de l'assemblage.

1.1 Caractérisation microstructurale

L'ensemble des outils de microscopie cités ci-dessous ont permis de caractériser la microstructure des métaux soudés, et également d'observer l'endommagement en corrosion des échantillons après essais électrochimiques. Les images obtenues ont pu être analysées et traitées à l'aide du logiciel de traitement d'images ImageJ.

a. Microscopie optique

La structure des assemblages et la microstructure des matériaux assemblés à une échelle globale, mais également l'endommagement en corrosion des systèmes d'étude, ont pu être caractérisées à l'aide des appareils de microscopie optique suivants : OlympusPMG3, muni d'un appareil photographique Nikon et Versamett-2 Union 7636. Les différentes étapes de polissage pour les échantillons cuivreux sont rappelées dans le Tableau IV - 1.

Papier	SiC	SiC	SiC	MD-Dur	MD-Nap
Grade	1200	2400	4000	Diamant 3 µm	Diamant 1 µm
Remarque	Force appliquée limitée pour ne pas incruster de particules de silicium				
Automatique	2 min 300 t/min 20N	2 min 300 t/min 20N	5 min 150 t/min 20N	5 min 150 t/min 20N	5 min 150 t/min 20N

Tableau IV - 1. Paramètres de polissage.

Tout comme pour l'alliage d'aluminium, une deuxième étape de préparation a été utilisée pour révéler la microstructure du cuivre par attaque chimique. Il s'agit d'une attaque de type « Klemm I » dont les paramètres sont décrits dans le Tableau IV - 2.

Nom de l'attaque	Klemm I
Composition	27 g Na ₂ S ₂ O ₃ 1 g K ₂ S ₂ O ₅ 50 mL H ₂ O
Temps	2-3 minutes
Aspects de la microstructure révélés	Morphologie et taille des grains

Tableau IV - 2. Paramètres d'attaque chimique.

b. Microscopie électronique à balayage

La microstructure des métaux soudés et l'endommagement en corrosion des assemblages ont aussi été caractérisés par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un

appareil de type MEB LEO-435VP LEO en mode électrons secondaires ou rétrodiffusés, couplée à l'analyse dispersive en énergies de rayons X (EDS – Electron dispersive X-ray Spectroscopy – SDD X-May 80 mm² Oxford Instruments AZtecEnergy). L'observation des échantillons inclinés de 70° par rapport au faisceau d'électrons a permis de mettre en relief la topologie de l'endommagement en corrosion des systèmes Al/Cu.

c. Microscopie électronique en transmission

Afin d'approfondir l'observation des possibles évolutions microstructurales des métaux au cours du procédé d'assemblage, une caractérisation des soudures à une échelle plus fine a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique en transmission MET – JSM 2100F, microscope 200 kV à haute résolution, couplée à l'analyse dispersive en énergies de rayons X (EDS-SDD Burcker).

1.2 Caractérisation des propriétés mécaniques

Les essais mécaniques rappelés ci-dessous ont permis d'une part de caractériser d'une manière globale et locale les propriétés mécaniques de l'assemblage, et d'autre part d'évaluer l'abatement de ses propriétés mécaniques après différents essais de corrosion.

a. Traction

Des essais de traction ont été effectués par l'équipe « laboratoire » de la société LEONI sur le site de recherche et développement à Montigny-le-Bretonneux, avec la machine « Erichsen » équipée d'un capteur de force de 10 kN, dans le but d'étudier l'abatement des propriétés mécaniques de l'assemblage après différents essais de corrosion. Il s'agit de traction axiale sur un câble de longueur 400 mm soudé à une pièce en cuivre sur ses deux extrémités. Un schéma de l'échantillon est donné à la Figure IV - 1. La vitesse de déplacement utilisée est de 50 mm.min⁻¹. Les données sont traitées avec le logiciel TestWinner.



Figure IV - 1. Schéma de l'échantillon « assemblage » utilisé pour la traction.

b. Dureté

Une étude des propriétés mécaniques de l'assemblage à une échelle locale – celle de la soudure – a été possible grâce à des essais de nanodureté sur des coupes de l'assemblage dont la surface a été préparée par polissage mécanique afin d'avoir un état dit poli miroir (Tableau IV - 1). Les mesures de nanodureté permettent d'appréhender les différences de comportement mécanique des métaux avant et après soudage. Elles ont été effectuées avec un nano-indenteur MTS (indenteur Berkovich) à l'ENIT, avec l'aide du Professeur J. Alexis, par filiation le long de l'échantillon via la méthode CSM (Continuous Stiffness Measurement).

1.3 Caractérisation électrochimique

a. Caractérisation du comportement global en corrosion

Le comportement global en corrosion de l'assemblage a été étudié par le biais de différents types d'essais électrochimiques. Ces essais ont été réalisés dans les solutions corrosives sélectionnées pour l'ensemble de ces travaux de thèse afin de prendre en compte l'influence de l'agressivité du milieu sur le comportement en corrosion des systèmes étudiés. Pour rappel, il s'agit d'une solution de chlorure de sodium à 0,5 mol.L⁻¹ et d'une solution mixte de sulfate de sodium (10⁻¹ mol.L⁻¹) et de chlorure de sodium (10⁻³ mol.L⁻¹), préparées avec de l'eau distillée. L'électrolyte est maintenu sous agitation magnétique constante dans un bain

thermostaté à 23 ± 2 °C. Après chaque test, les échantillons sont rincés à l'eau distillée puis séchés afin de caractériser leur endommagement en corrosion.

Nous rappellerons ici les méthodes de chronopotentiométrie et de voltampérométrie, décrites dans le Chapitre II, et nous détaillerons les essais de couplage galvanique et les essais conventionnels d'immersion et de cyclage propres à l'étude du comportement en corrosion de l'assemblage.

- La chronopotentiométrie et la voltampérométrie

Ces deux techniques électrochimiques stationnaires permettant la mesure d'un potentiel de corrosion et le tracé de courbe de polarisation, décrites dans le Chapitre II, ont été utilisées afin de comparer le comportement en corrosion des métaux assemblés – l'alliage d'aluminium 1370 et le cuivre pur – et pour étudier l'endommagement en corrosion de l'assemblage au cours du temps d'immersion. Nous ne ferons ici que les citer :

- La chronopotentiométrie
- La voltampérométrie avec un balayage anodique et un balayage cathodique effectués séparément à une vitesse de $0,07 \text{ mV.s}^{-1}$ après 1 heure d'immersion au potentiel de corrosion dans l'électrolyte.

- Les essais de couplage galvanique (mode ZRA)

Le courant de couplage galvanique et le potentiel mixte d'un couple peuvent être déterminés en utilisant un convertisseur-courant tension à impédance nulle (dénommé en anglais ZRA). D'un point de vue pratique, la mesure du courant par un dispositif de ce type est en général celle utilisée dans les potentiostats commerciaux ; on peut concevoir ce montage assez facilement en réalisant un montage électrochimique à trois électrodes avec une électrode de référence au calomel saturée (ECS) et en plaçant le matériau dont le potentiel est le moins noble, comme électrode de travail et le matériau dont le potentiel est le plus noble comme contre-électrode.

Ainsi les essais de couplage galvanique entre l'alliage d'aluminium AA1370, sous forme d'un fil ou d'un câble, et le cuivre, ont été réalisés dans les deux milieux sélectionnés avec un montage standard à trois électrodes immergées dans un bécher de 500 mL avec une agitation constante et maintenu à température ambiante. Dans le cas d'un essai de couplage galvanique, l'électrode en aluminium est connectée à la borne correspondant à l'électrode de travail, alors que l'électrode en cuivre joue le rôle de contre-électrode, une électrode au calomel saturée (ECS) est toujours utilisée comme électrode de référence. Pour chaque essai de couplage galvanique, les surfaces exposées à l'électrolyte de l'aluminium et du cuivre sont identiques afin d'avoir un rapport de surface $\frac{S_{Al}}{S_{Cu}}$ égal à 1. Les électrodes des deux métaux sont maintenues à une distance fixe de manière à ce que les réactions se produisant sur une électrode n'interagissent pas avec celles produites sur l'autre électrode.

Durant les dix premières minutes de l'essai, les électrodes d'aluminium et de cuivre ne sont pas connectées afin que chacun des deux matériaux se stabilise à son potentiel de corrosion. Puis durant deux heures, les deux électrodes sont connectées et le potentiel de couplage ainsi que le courant de couplage sont alors mesurés. A la suite de ce couplage, les électrodes sont une nouvelle fois déconnectées durant dix minutes afin de mesurer le potentiel de corrosion des deux matériaux. La comparaison des potentiels de corrosion de l'aluminium et du cuivre, avant et après couplage, permettra d'évaluer l'influence du couplage sur le comportement en corrosion des matériaux.

- Les essais conventionnels d'immersion et de cyclage

Des essais conventionnels d'immersion et des essais de corrosion avec cyclage en milieu chloruré, avec ou sans ions sulfates, ont été réalisés sur les assemblages Al/Cu dans le but d'étudier les cinétiques de corrosion de ces produits industriels en fonction des conditions d'exposition. Les essais sont menés directement sur les assemblages fournis par la société LEONI. La partie non soudée du câble a été sectionnée afin de ne garder que la zone soudée composée de la plaque de cuivre pur et du câble dénudé et soudé au cuivre. Le contact

électrique nécessaire aux mesures électrochimiques est rendu possible par l'intermédiaire d'un câble externe en cuivre serti sur la partie cuivre de l'assemblage, cette connexion étant protégée par une couche de vernis. Ce câble externe est d'une longueur suffisante pour maintenir les échantillons en suspension dans le bécher. La surface totale en contact avec l'électrolyte est estimée à 6,3 cm². L'assemblage qui est étudié lors des essais d'immersion n'a subi aucune préparation de surface préalable dans le but d'avoir un état de surface et une configuration proche de ce qui existe sur le véhicule en service.

Les cinétiques de corrosion ont été déterminées par des mesures conventionnelles de perte de masse. Avant chaque essai, les échantillons sont pesés, puis immergés dans un bécher de 130 mL recouvert de film de paraffine afin d'éviter une trop forte évaporation de l'eau. Le pH de la solution a été mesuré à la fin de l'essai, de même qu'une mesure du potentiel de corrosion a été effectuée une heure avant la fin de chaque essai. Ensuite les échantillons sont retirés de la solution, immédiatement rincés à l'eau distillée, séchés, pesés, et observés par microscopie optique. Puis, la couche de produits de corrosion est éliminée par immersion dans une solution d'acide H₃PO₄ concentrée à 75% pendant 5 à 10 minutes dans un bain à ultrasons. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, séchés et repesés. Cette procédure a été répétée jusqu'à ce que plus aucun changement de masse n'ait été mesuré, puis les échantillons sont observés par microscopie optique.

Dans un premier temps, des essais conventionnels d'immersion continue ont été réalisés. Deux types d'essais conventionnels d'immersion, qui se distinguent par la solution agressive choisie, ont été expérimentés. Dans le premier essai, l'électrolyte est la solution de chlorure de sodium concentrée à 0,5 mol.L⁻¹; et dans le deuxième essai, les échantillons sont immergés dans la solution mixte de sulfate de sodium (10⁻¹ mol.L⁻¹) et de chlorure de sodium (10⁻³ mol.L⁻¹). Différentes durées d'immersion ont été expérimentées : 24 heures, 72 heures, 168 heures, 2 semaines, 3 semaines, 1 mois, 2 mois et 3 mois. Il faut noter que l'électrolyte n'est jamais renouvelé au cours d'un même essai de corrosion.

Dans un second temps, des essais de corrosion avec cyclage ont été effectués. Dans ce cas, les échantillons sont soumis à des phases d'immersion en milieu Na₂SO₄ 10⁻¹ mol.L⁻¹ + NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹ alternées avec des phases d'émersion. Les essais de corrosion avec cyclage consistent en 8 heures d'immersion suivies de 16 heures d'émersion. Des échantillons ont été prélevés après 1 cycle, correspondant à une durée d'essai de 24 heures, et après 3 cycles correspondant à une durée d'essai de 72 heures. Des durées d'essais plus longues ont également été expérimentées. Pour cela, les essais de corrosion avec cyclage sont définis par 8 heures d'immersion suivies de 16 heures d'émersion, ce cycle étant répété cinq fois avant une longue phase d'immersion de 80 heures. Ce cycle long d'une semaine est répété quatre fois afin d'atteindre une durée maximale d'essais d'un mois. Différentes durées d'essais ont ainsi pu être expérimentées : 1 semaine, 2 semaines, 3 semaines et 4 semaines. Deux types d'essai de corrosion avec cyclage sont également réalisés, et se distinguent par la température des phases d'émersion. Dans le premier essai, la phase d'émersion s'effectue à la température ambiante du laboratoire, régulée à 22°C. Dans le second type d'essai, la phase d'émersion est réalisée à une température de -20°C.

b. Essais industriels de caractérisation de la tenue en corrosion

Dans la volonté actuelle de mettre en évidence que les essais industriels standards, tel que le brouillard salin, ne sont pas adaptés à la problématique câble en aluminium, LEONI a lancé différentes campagnes d'essai dans le cadre de collaborations avec des constructeurs automobiles français. Certains de ces essais ont déjà été décrits dans le Chapitre III ; nous ne ferons ici que les citer. L'endommagement en corrosion après ces essais a été étudié via des tests de traction. Les essais réalisés sont donc :

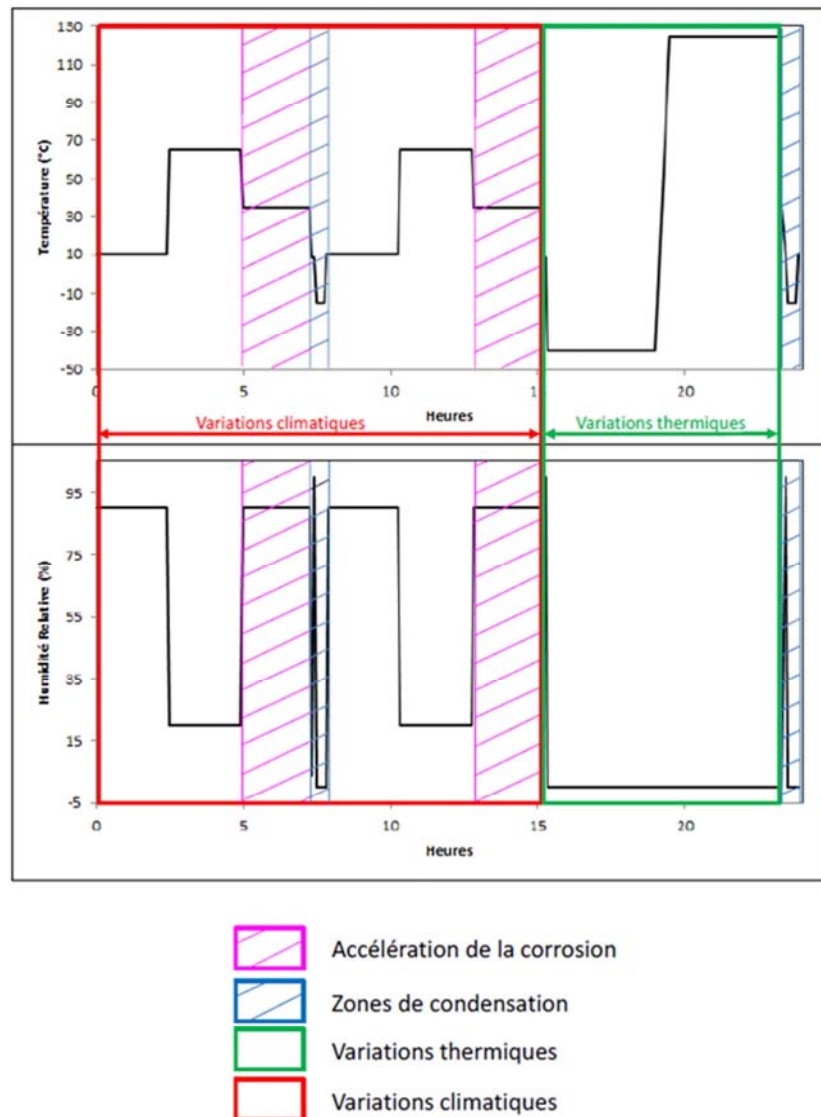
- Des essais de corrosion atmosphérique : exposition en environnement naturel
- Le SWAAT Test (SeaWaterAcidified Test) : essai de corrosion cyclique

Une troisième campagne d'essai a été lancée par la Société LEONI dans le cadre de cette thèse afin de comparer les résultats obtenus avec ceux correspondant aux essais conventionnels d'immersion et aux essais de corrosion avec cyclage effectués au laboratoire du

CIRIMAT. Il s'agit de l'essai industriel avec cyclage nommé C4S (Cycle Corrosion Climatique Condensation Séchage) développé par la Société Renault-Nissan et décrit ci-dessous :

- L'essai C4S (Cycle Corrosion Climatique Condensation Séchage)

Ce type d'essai concerne des pièces véhicules, tels que les contacts électriques étudiés dans ces travaux, situées dans les zones habitables (hors zone géographique de mousson). Les échantillons testés ont subi la même préparation que celle décrite précédemment pour les essais d'immersion en laboratoire. Afin de simuler les conditions naturelles de pollution par les ions chlorures et sulfates, les échantillons sont pré-pollués par immersion dans une solution mixte Na_2SO_4 $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ + NaCl $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pendant 30 secondes. Ensuite, ils sont placés dans une enceinte climatique chaud-froid-humide où ils sont exposés à une succession de variations thermiques et climatiques qui génèrent des phénomènes de condensation et de dilatation des matériaux. La Figure IV - 2 décrit les différentes étapes qui constituent un cycle de 24 heures. Différentes durées d'essai ont été expérimentées : 24 heures, 72 heures, 168 heures, 2 semaines, et 3 semaines. Une mesure de perte de masse ainsi que des observations au microscope optique ont été effectuées sur les échantillons afin d'évaluer les cinétiques de corrosion des assemblages pour un tel essai.



c. Caractérisation électrochimique locale

Afin d'avoir une bonne compréhension des mécanismes de corrosion galvanique au sein de l'assemblage Al/Cu, il a été nécessaire d'utiliser des techniques expérimentales locales, telle que la spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL). Tous les essais ont été réalisés avec le soutien technique de Ahn Son Nguyen, doctorant travaillant sous la direction de Nadine Pébère, et le soutien scientifique de cette dernière qui a gracieusement mis à notre disposition le banc d'essais dont elle est responsable. Le principe du montage utilisé et les conditions opératoires mises en œuvre sont décrites ci-dessous.

- Le principe du montage CIRIMAT

La spectroscopie d'impédance électrochimique locale repose sur le principe d'une mesure du potentiel en deux points à proximité de la surface de l'électrode de travail, ce qui permet une mesure indirecte du courant local via la conductivité de l'électrolyte. La mesure indirecte du courant local se fait à l'aide d'une bi-électrode reliée à un système de déplacement dans les trois dimensions. L'expérience acquise au cours de précédents travaux de thèse au sein du laboratoire CIRIMAT a permis de faire évoluer un montage commercial permettant d'effectuer des mesures SIEL (G.Baril, 2003), (Pen, 2000), (J-B. Jorcin, 2006)).

Le schéma de fonctionnement de la chaîne de mesure utilisée lors de ces travaux de thèse est présenté sur la Figure IV - 3 ; celle-ci est constituée d'un système de cinq électrodes : une électrode de travail, une contre-électrode en platine, une électrode de référence au calomel saturée en KCl et une bi-électrode. Les trois premières électrodes sont reliées à une interface électrochimique (IE) Solartron 1287 associée à un générateur de fréquences et analyseur de fonction de transfert (FRA) Solartron 1255B. La bi-électrode est fixée sur un système de déplacement dans les trois dimensions SCV 370 qui permet le balayage de la surface de l'électrode de travail. Elle est placée le plus près possible de la surface à étudier. Ainsi, l'une des précautions à prendre lors du positionnement de l'échantillon concerne la planéité de la surface étudiée pour éviter d'accrocher la bi-électrode lors de son déplacement. Afin que le plan de l'électrode de travail soit parallèle au plan de déplacement de la bi-électrode, le système de porte-échantillon est sous la forme d'un trépied où l'ajustement de trois vis à l'aide d'un niveau à bulle à deux dimensions permet d'assurer le parallélisme. La bi-électrode est constituée d'une pointe de platine en guise d'électrode inférieure et d'un anneau en platine pour l'électrode supérieure. L'utilisation de moteurs pas à pas permet un déplacement reproductible de 1 μm , et ainsi, assure une grande précision dans le positionnement de la bi-électrode. Cette dernière est également reliée à un électromètre afin de mesurer le courant local, cet électromètre étant lui-même connecté au Solartron 1255B. Ainsi la sonde qui contient la bi-électrode permet de mesurer la différence de potentiel ΔV_{local} en deux points grâce à l'anneau et la pointe en platine, ceci à proximité d'une source locale de courant provenant de l'électrode de travail. L'ensemble composé du système de déplacement et de l'électromètre, ainsi que le FRA, est piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel LEIS M370 développé par la société Uniscan. L'interface électrochimique est utilisée en mode manuel. Pour contrôler la qualité des signaux et valider la mesure, un oscilloscope a été connecté en parallèle avec l'entrée de l'analyseur de fréquence.

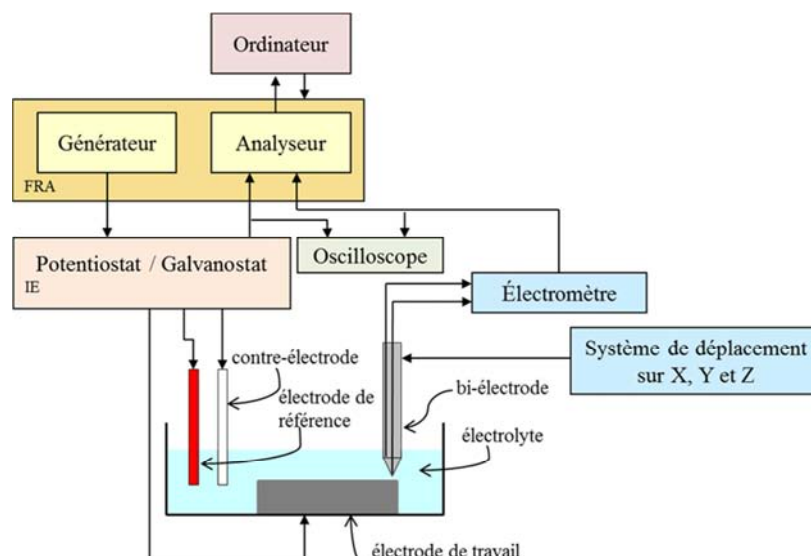


Figure IV - 3. Schéma de fonctionnement d'une chaîne de mesure SIEL.

- Les différents modes de fonctionnement

La chaîne de mesure de SIEL présente deux modes de fonctionnement : le mode cartographie et le mode spectral.

Le mode cartographie consiste à effectuer des mesures d'impédance à une fréquence fixe choisie pour balayer la surface de l'échantillon étudié. La cartographie peut ensuite être tracée en trois dimensions à l'aide du logiciel Origin. La représentation de l'admittance ($1/|Z|$) en fonction de la position de la bi-électrode permet d'avoir une meilleure vision du système analysé car elle exacerbe la présence des zones sources de courants, ce qui est généralement l'information recherchée en mode cartographique.

En mode spectral, la bi-électrode est placée en un point donné de la surface du système étudié et un diagramme d'impédance est obtenu avec un balayage en fréquence comme pour les diagrammes réalisés en impédance conventionnelle, décrits dans le chapitre III.

- Les conditions opératoires

Pour les essais électrochimiques précédents, l'électrolyte utilisé est soit une solution aqueuse de chlorure de sodium ($\text{NaCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), soit une solution aqueuse mixte de sulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) et de chlorure de sodium ($\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). En SIEL, afin d'accéder au courant local, il est nécessaire de connaître la conductivité de l'électrolyte. La résolution spatiale optimale est obtenue pour une conductivité de $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, ce qui nous a conduits à choisir comme électrolyte une solution de chlorure de sodium concentrée à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ préparée avec de l'eau permutée.

Toutefois, pour une si faible conductivité, il devient difficile pour les potentiostats classiques de mesurer une impédance élevée dans le domaine des hautes fréquences. S'ajoute à cela la faible surface analysée par SIEL qui conduit à des valeurs de courant faibles, et rend difficile de faire des mesures correctes à basses fréquences. Ces problèmes génèrent donc une réduction du domaine de fréquence exploitable en SIEL par rapport à la SIE : il est limité en basses fréquences à 0,1 Hz, et en hautes fréquences à 10 kHz.

Il a été mis en évidence dans le Chapitre III que le confinement de l'électrolyte dans les cavités du câble dépendait de la configuration de l'électrode de travail. Les mesures d'impédance globale ont montré que l'immersion d'une section transversale d'un câble favorise le confinement de l'électrolyte au sein des cavités entre les fils constitutifs du câble. Par conséquent, dans l'objectif ici d'étudier l'influence du confinement de l'électrolyte sur la réponse électrochimique de l'assemblage, il apparaissait pertinent de choisir comme électrode de travail la section transversale de l'assemblage « câble en alliage AA1370 / pièce de connectique en cuivre pur ». La section a

été enrobée dans une résine époxy, puis polie à l'aide de papiers SiC et de pâte diamantée sur draps durs visant à obtenir une surface plane et sans défaut. L'électrode est ensuite nettoyée à l'eau distillée et immédiatement immergée en vue des mesures électrochimiques.

Des mesures ont été réalisées avec les deux modes de fonctionnement décrits précédemment. L'origine des axes X et Y de déplacement de la bi-électrode a été placée au centre de la section transversale et à l'interface Al/Cu. Les cartographies ont été analysées pour une aire de 8 mm x 14 mm, avec un pas de 500 μm suivant les directions X et Y. Elles ont été réalisées à une fréquence fixée à 10 Hz, et l'admittance a été tracée en fonction de la position de la bi-électrode au lieu de l'impédance afin d'avoir une meilleure visualisation des résultats. Les mesures spectrales ont été réalisées avec une amplitude de perturbation fixée à 15 mV autour du potentiel de corrosion du couple et le domaine de fréquences balayées est compris entre 65 kHz et 3 Hz avec 8 points par décade. Les spectres ont été tracés en déplaçant la bi-électrode de l'extrémité de la partie Cu jusqu'à l'extrémité de la partie Al avec un pas de 500 μm . La durée d'enregistrement de tous les diagrammes d'impédance locale est inférieure à 60 minutes. Les mesures ont été répétées trois fois afin d'assurer la répétabilité de l'essai.

2 SYSTEME D'ETUDE : MICROSTRUCTURE ET PROPRIETES MECANIQUES

Cette partie est consacrée d'une part à la caractérisation des contacts électriques utilisés dans l'industrie du câblage automobile obtenus dans le cas présent par soudage ultrason entre un câble fait de fils en alliage d'aluminium AA1370 et une plaque matricée en cuivre pur, et d'autre part aux conséquences du soudage, qui permet d'obtenir une interface Al/Cu parfaitement jointive, sur la microstructure de l'alliage AA1370 et du cuivre pur.

2.1 Présentation de l'assemblage

a. Caractérisation des pièces assemblées

Les soudures étudiées ici ont été préparées par la société LEONI qui dispose d'une chaîne de production de contacts électriques.

- Le câble en alliage AA1370

Le câble utilisé pour réaliser les assemblages soudés est celui étudié dans le Chapitre III de ce manuscrit, c'est-à-dire un câble électrique constitué de 50 fils fins de diamètre 0,52 mm en alliage d'aluminium AA1370. Pour rappel, ces fils ont été obtenus par tréfilage suivi d'un recuit à 270 °C pendant 4 heures. Le toronnage des fils les uns avec les autres permet de former l'âme du câble qui est ensuite protégée par une gaine isolante.

- La pièce de connectique en cuivre pur

La géométrie de la pièce de connectique assemblée au câble a été simplifiée pour les besoins de cette étude. Il s'agit d'une plaque en cuivre matricée fabriquée par la société Decayeux, obtenue par matriçage à chaud suivi d'un décapage et d'une passivation. Les dimensions de cette pièce sont données en Figure IV - 4.

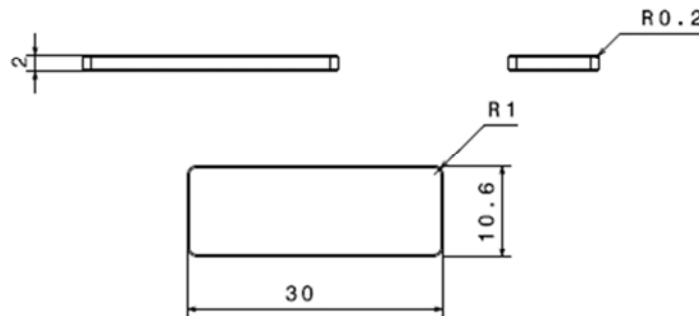


Figure IV - 4. Plaque de Cu utilisée pour les assemblages. Dimensions en mm.

Le cuivre utilisé pour la fabrication de ces plaques fait partie de la catégorie des cuivres contenant de l'oxygène selon la norme NF A51-050 (A51-050). Introduit au cours des opérations de fusion et de coulée, l'oxygène est présent à des teneurs de quelques centaines de parties par million et confère au cuivre des caractéristiques particulières. Effectivement, en se combinant au moins partiellement avec certaines impuretés présentes, l'oxygène atténue l'effet néfaste de ces dernières sur la conductivité électrique. La nuance étudiée dans notre cas, désignée Cu-a1, a été obtenue par un procédé électrolytique donnant un métal très pur. Les plaques en Cu-a1 ont une composition définie par une teneur minimale en cuivre de 99,90 %, une conductivité de 56 MS/m, et une dureté comprise entre 85 HV et 110 HV. Les fourchettes de concentrations d'impuretés rencontrées dans la pratique pour cette nuance de cuivre sont données dans le Tableau IV - 3.

2. Système d'étude : microstructure et propriétés mécaniques

O₂	200 à 400 ppm
Ag	5 à 20 ppm
S, Fe, Ni	5 à 15 ppm
As, Se, Sn, Pb	1 à 5 ppm
Te, Au, Bi	<1 ppm

Tableau IV - 3. Propriétés des plaques de Cu matricées.

Les résultats des observations en microscopie optique du cuivre après polissage miroir sont présentés à la Figure IV - 5. Aucune différence n'a été observée entre les différents plans de coupe de la plaque. Ainsi le plan considéré ici correspond au plan perpendiculaire à la plaque (TC-TL).

Les observations (Figure IV - 5a) montrent des petits globules d'oxyde cuivreux Cu₂O, dénommés oxydules. Après une attaque métallographique de type « Klemm I », les grains ont pu être observés (Figure IV - 5b). Une microstructure composée de grains de forme équiaxe est observée.

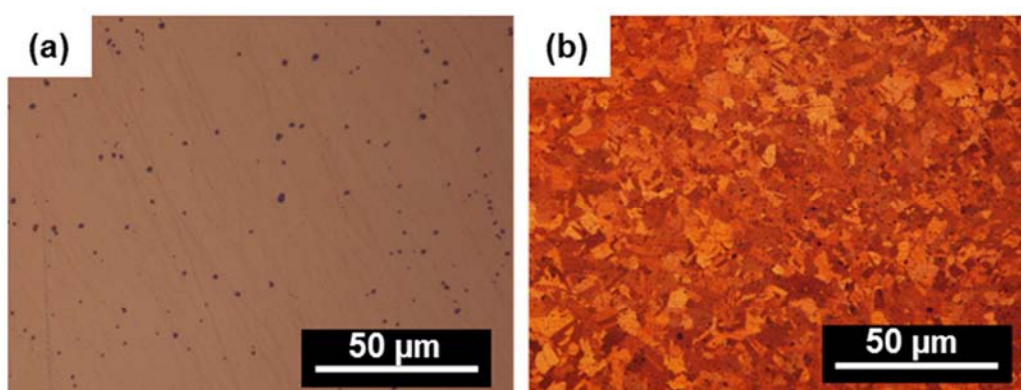


Figure IV - 5. Observations au microscope optique du Cu dans le plan TC-TL (a) avant et (b) après attaque métallographique au réactif de Klemm 1.

b. Procédé d'assemblage

Durant le procédé d'assemblage, le câble est positionné et contraint sur la pièce en cuivre par application d'une pression. Ensuite, des vibrations par ultrasons sont appliquées afin que les deux surfaces à assembler soient en mouvement l'une par rapport à l'autre. Une partie infime des deux systèmes est portée à la température de recristallisation des métaux, assurant ainsi leur liaison. La soudure est faite perpendiculairement à l'axe du câble sur une longueur de 11 mm.

Le procédé d'assemblage repose sur l'ajustement de trois paramètres (la pression, l'amplitude des vibrations appliquées et l'énergie) permettant d'obtenir des conditions de soudage optimales. La machine utilisée (modèle DS20-II), qui permet une automatisation du procédé d'assemblage, est pilotée par l'ajustement de ces trois paramètres. Dans un premier temps, la pression permet d'assurer la circulation de l'énergie et de contrôler l'amplitude des vibrations appliquées à travers les deux pièces à souder en les maintenant l'une contre l'autre. Ensuite, l'amplitude du mouvement rapide et court entre les deux pièces à assembler, exprimée en pourcentage, est également contrôlée. Il s'agit d'un mouvement d'oscillation qui a pour but de créer une friction entre le câble et la plaque. Une amplitude de 100 % représente la course maximale du mouvement d'oscillation, à savoir 20 µm. Finalement, la puissance envoyée par l'appareil est associée au mouvement de friction afin d'assurer une bonne soudure entre les deux pièces. Les trois paramètres fixés dans le cas des assemblages étudiés dans ce chapitre sont donnés dans le Tableau IV - 4 ci-dessous.

Pression	1,10 bar
Amplitude	65 %
Energie	650 W.s ⁻¹

Tableau IV - 4. Paramètres de soudage par ultrasons pour les assemblages des câbles 10 mm² en AA1370.

Les hauteurs de la section transversale du câble avant et après soudage, tout comme la durée nécessaire au soudage des deux pièces, sont des critères importants pour la bonne maîtrise du procédé d'assemblage. Ils dépendent du choix des paramètres de soudage. Par ailleurs, au cours de l'assemblage, la couche d'oxyde créée sur l'aluminium se rompt ce qui assure ainsi le bon contact électrique avec la pièce en cuivre mais aussi entre les fils d'aluminium.

La Figure IV - 6 présente une vue globale de l'assemblage obtenue avec un appareil photographique. A cette échelle-là, il est possible de distinguer la zone où le soudage est effectif.

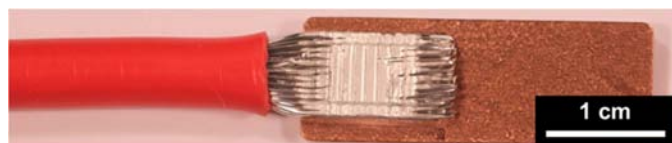


Figure IV - 6. Photographie d'un assemblage.

c. Macrostructure de l'assemblage

Les assemblages obtenus par soudure ultrasons présentent différentes zones plus ou moins discernables. La Figure IV - 7a présente différentes coupes transverses effectuées dans le plan perpendiculaire à l'axe du câble et observées par microscopie optique. Il est possible d'apercevoir sur ces images la forte hétérogénéité de déformation lors de l'assemblage. Le taux de déformation peut être associé à un pourcentage de cavités présentes dans la partie Al de l'assemblage. Ce pourcentage de cavités dans la partie Al de l'assemblage, pour une coupe transversale donnée en fonction de sa position sur l'assemblage, est reporté à la Figure IV - 7b.

Le pourcentage de cavités présentes sur la partie Al est liée à la zone effective du soudage ; ainsi les évolutions en termes de pourcentage de cavités dans la partie Al de l'assemblage sont une conséquence directe du procédé d'assemblage. En effet, lors de l'assemblage, la pression entre les deux pièces à assembler ne s'exerce que sur une zone précise du câble, et les vibrations sonores entraînent un échauffement des métaux très local. C'est ce gradient de cavités dans un plan parallèle à l'axe du câble, depuis le centre de la soudure jusqu'aux extrémités du câble, qui est à l'origine de différents types de couplages galvaniques possibles. Ainsi, loin du cœur de soudure, on retrouve la configuration d'un câble de base, constitué de nombreuses cavités entre les fils. Les fils de cette zone ne sont pas affectés, à l'échelle de la Figure IV - 7b c'est-à-dire celle du microscope optique, par le procédé de soudage par rapport aux fils caractéristiques du câble utilisé. En cœur de soudure, sur environ 3 mm de distance, les petites cavités présentes sont négligeables, et le soudage est dit effectif ; ainsi la partie Al de l'assemblage peut être assimilée à un système massif.

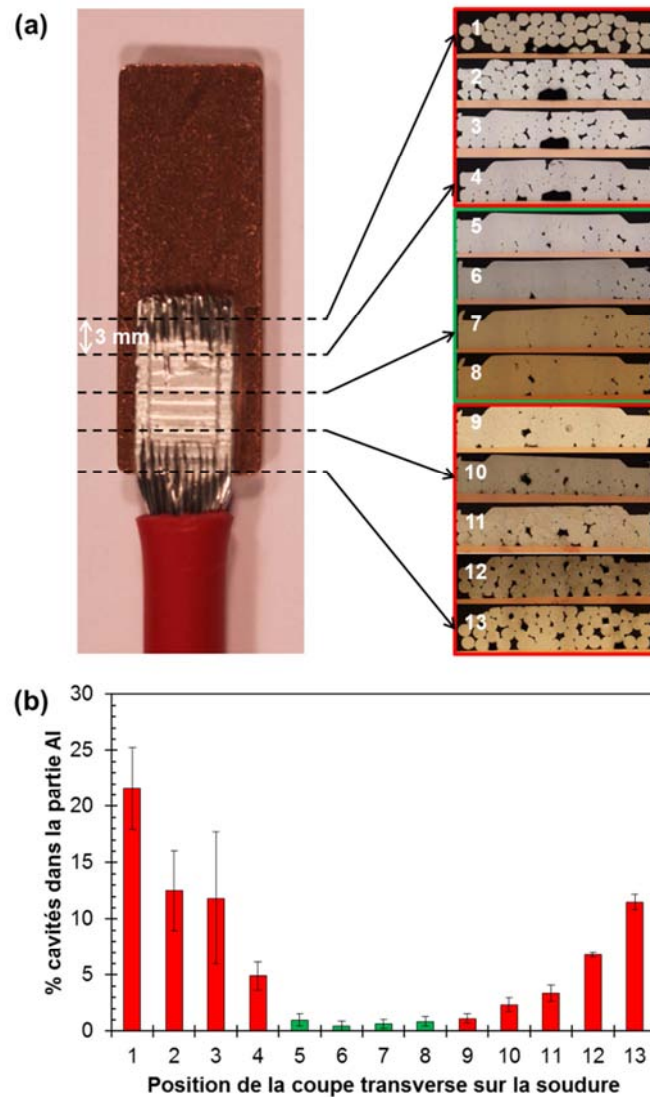


Figure IV - 7. (a) observations en microscopie optique de différentes coupes transverses de l'assemblage et (b) évolution du pourcentage de cavités le long de l'assemblage.

Ces premières observations par microscopie optique ont permis d'identifier et de localiser différentes zones en fonction des cavités présentes dans la partie Al. Toutefois, à cette échelle-là, il est très difficile de distinguer une zone affectée par le soudage puisque l'élévation de la température lors du soudage ne va impacter que l'interface Al/Cu dans la zone où le soudage est effectif. Des observations à des échelles plus fines sont donc nécessaires pour compléter la caractérisation microstructurale de ces assemblages.

2.2 Microstructure et propriétés mécaniques de l'assemblage

Il s'agit ici d'étudier dans un premier temps l'impact du procédé de soudage sur la microstructure de l'alliage AA1370 et du cuivre pur à l'aide de techniques de microscopie fine afin de mettre en évidence d'éventuelles évolutions locales de microstructure. Dans un second temps, les propriétés mécaniques globales et locales de l'assemblage seront décrites.

a. Effet du procédé de soudage sur la microstructure des métaux soudés

Les microstructures dans différentes zones de la soudure ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission (MET) afin d'analyser les changements microstructuraux générés par les sollicitations thermiques et mécaniques liées au soudage. Afin

de comparer ces observations à celles effectuées sur un fil prélevé dans le câble avant assemblage, et décrites dans le Chapitre II, les lames minces ont été préparées à partir d'une section longitudinale en cœur de soudure (dans le plan parallèle à l'axe du câble).

La Figure IV - 8 présente une observation en microscopie optique d'une telle lame mince, la partie orange correspondant au cuivre et la partie grise à l'aluminium. Cette lame mince a été préparée par amincissement ionique à l'aide d'un PIPS ; ainsi les zones transparentes aux électrons se trouvent sur les bords du trou formé lors de l'amincissement. D'après la position du trou formé, visible sur la Figure IV - 8, il est possible d'observer au MET des zones à l'interface Al/Cu et des zones éloignées dans les parties aluminium et cuivre.

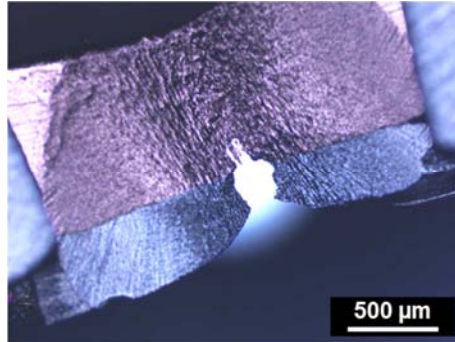


Figure IV - 8. Observation en microscopie optique d'une lame MET réalisée dans le plan longitudinal de l'assemblage.

- Alliage AA1370 et cuivre pur observés loin de l'interface Al/Cu

Pour mieux appréhender les évolutions microstructurales au cours du procédé d'assemblage, une image MET correspondant à un fil prélevé dans le câble avant assemblage est rappelée pour comparaison (Figure IV - 9a).

D'après les Figure IV - 9a et b, la microstructure observée sur le cliché MET obtenu sur la partie Al éloignée de l'interface Al/Cu est comparable à celle d'un fil constitutif du câble avant assemblage. Effectivement, des grains de forme équiaxe, recristallisés au cours du recuit subi par le fil au cours de son procédé de mise en forme, sont toujours présents sur la partie Al de l'assemblage. Le soudage n'a donc pas induit de modification de taille de grains loin du cœur de la soudure. On ne commentera donc pas davantage la microstructure de la partie Al éloignée du cœur de la soudure, toutes les informations utiles ayant déjà été données dans le Chapitre II.

L'observation au MET de la partie cuivre de l'assemblage éloignée de l'interface Al/Cu confirme la présence de gros grains de forme équiaxe observés en microscopie optique après une attaque métallographique de type Klemm I. Des macles et des dislocations sont visibles à l'intérieur des grains dues à la mise en forme par matriçage de la plaque en cuivre.

Ainsi la caractérisation microstructurale des parties Al et Cu de l'assemblage, éloignées de l'interface Al/Cu, ne révèle aucune zone affectée par le procédé de soudage.

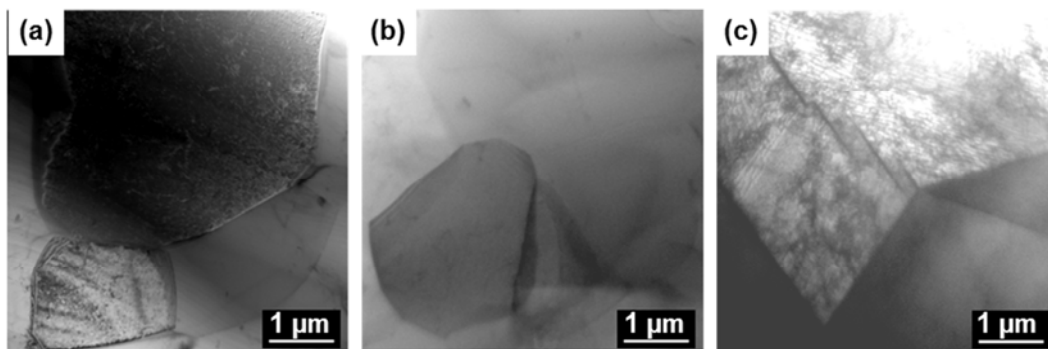


Figure IV - 9. Observations en microscopie Electronique à Transmission (a) d'un fil prélevé dans le câble avant assemblage, (b) des parties Al et (c) Cu de l'assemblage éloignées de l'interface Al/Cu.

- L'interface Al/Cu

A l'échelle du MET, il est possible de distinguer une zone proche de l'interface Al/Cu où des changements microstructuraux induits par l'élévation de température dans cette zone lors du soudage sont visibles ; ils concernent la taille des grains des deux métaux.

Effectivement, en cœur de soudure, à l'interface Al/Cu, l'alliage AA1370 et le cuivre pur ont subi une très forte déformation et ont été exposés à une température relativement élevée lors des vibrations entre les deux pièces. Ces effets conduisent alors à un processus de recristallisation dynamique qui génère l'apparition d'une zone perturbée à l'interface entre les deux métaux.

La Figure IV - 10a présente une image de cette zone perturbée qui s'étale sur 3 μm du côté de la partie Al. Des analyses EDX effectuées dans cette zone perturbée mettent en évidence une grande hétérogénéité de composition chimique, riche en cuivre et/ou en aluminium : ces zones sont composées de 85%Cu-15%Al, de 1%Cu-99%Al et de 33%Cu-66%Al pour les pointés repérés respectivement 1, 2 et 3 sur la Figure IV - 10a. Des agrandissements autour des pointés 2 et 3 révèlent la présence de zones composées de petites cristallites riches en aluminium (Figure IV - 10b), et de zones riches en cuivre (Figure IV - 10c). Effectivement le cliché de diffraction associé à l'image MET de la Figure IV - 10c permet d'identifier l'axe de zone [011] du cuivre cubique centré Fm3m, de paramètre de maille $a=3,6078 \text{ \AA}$.

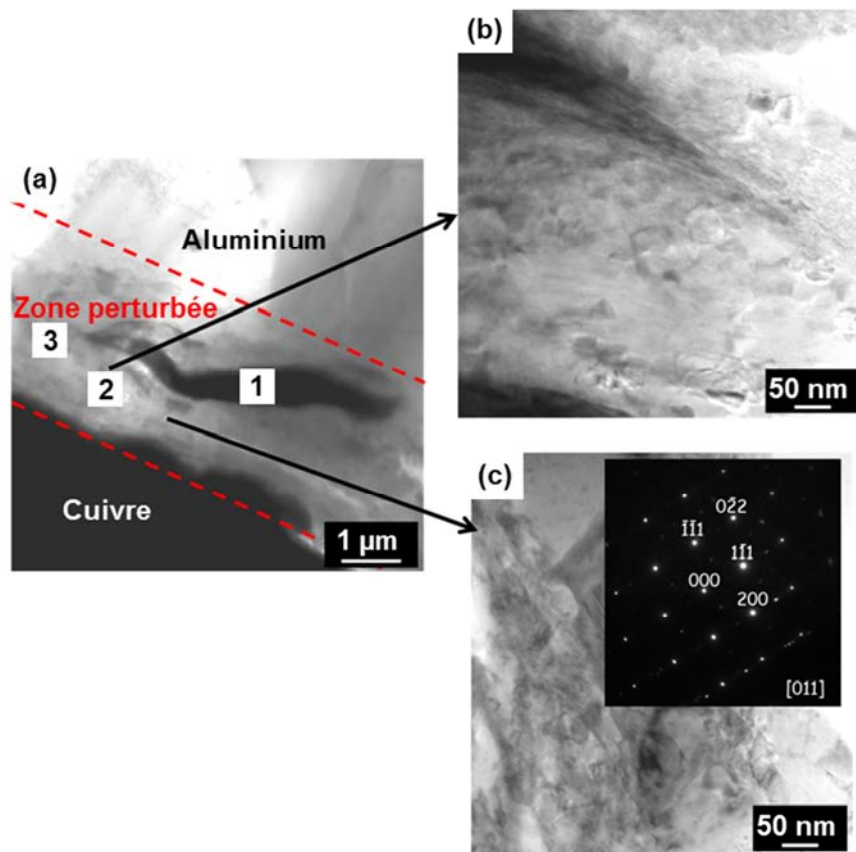


Figure IV - 10. Observations en microscopie Electronique à Transmission (a) de l'interface Al/Cu, (b, c) zoom sur la zone perturbée.

D'autres micrographies proches de la soudure ont été réalisées de part et d'autre de l'interface (Figure IV - 11). Ces observations mettent en évidence la présence de petits grains apparus lors de la recristallisation dynamique au cours du procédé d'assemblage. Dans la partie Al jouxtant l'interface Al/Cu (Figure IV - 11a), la taille des grains varie de 30 à 200 nm ; ces grains sont composés essentiellement d'aluminium et d'une faible quantité de cuivre variant entre 3 et 20 % atomique.

Le Tableau IV - 5 donne en détail la composition en pourcentage atomique en aluminium et en cuivre pour les 9 pointés indiqués sur la Figure IV - 11a. La Figure IV - 11b présente une micrographie de la zone perturbée dans la partie Cu jouxtant l'interface Al/Cu. A cet endroit, le cuivre est constitué de petits grains d'environ 30 nm. Une couche d'oxyde est également observée comme le confirme l'analyse EDX correspondant aux pointés 1 et 2 indiqués sur la Figure IV - 11b qui fournit une composition en pourcentage atomique de 79%Cu, 6%Al, 15%O et 96%Cu, 3%Al, 1%O respectivement.

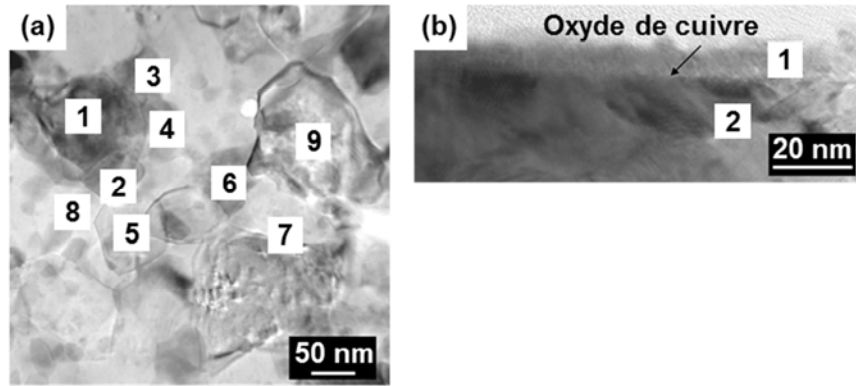


Figure IV - 11. Observations en microscopie électronique à transmission de zones proches de l'interface Al/Cu dans (a) la partie Al et (b) la partie Cu de l'assemblage.

Pointés	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al	91	80	85	84	97	92	93	94	96
Cu	9	20	15	16	3	8	7	6	4

Tableau IV - 5. Pourcentage atomique en Al et en Cu des zones indiquées sur la Figure IV - 11a.

Cette caractérisation plus fine de la microstructure des assemblages a permis de mettre en évidence une forte diminution de la taille de grains à l'interface Al/Cu pour les deux métaux. Ce résultat a déjà été mentionné par différents auteurs dans le cas d'assemblage par soudure des alliages d'aluminium (D. Bakavos, 2010). La soudure génère une interface entre les deux métaux correspondant à une région sévèrement déformée. La déformation est produite dans toute la zone de soudage induisant une microstructure constituée de grains ultrafins. Ainsi, ces résultats suggèrent que la microstructure de l'assemblage dans son ensemble est relativement complexe et hétérogène ce qui est certainement dû à une soudure locale.

Effectivement, pour ce qui concerne le centre de la soudure, c'est-à-dire l'interface Al/Cu, qui voit à la fois une élévation de la température mais aussi une déformation, elle est, comme décrit précédemment, le siège de transformation structurale importante des grains induite par un phénomène de recristallisation dynamique. Toutefois, toujours par rapport aux fils d'aluminium constitutifs du câble, aucune différence notable ne semble apparaître pour ce qui concerne la taille de grains en dehors de la zone perturbée (Figure IV - 9b).

Par ailleurs, en termes de zone de diffusion, des zones composées de cristallites d'aluminium et des zones enrichies en cuivre sont observées au niveau de l'interface Al/Cu (Figure IV - 10). La présence de ces zones de composition hétérogène à l'interface Al/Cu devrait avoir des conséquences sur le comportement en corrosion de l'interface, ce qui sera analysé plus en détail dans la troisième partie de ce chapitre.

Pour conclure, dans la zone où le soudage est effectif, c'est-à-dire lorsque le pourcentage de cavités sur la partie Al est nul, deux points importants sont à remarquer. D'une part, il semblerait que les évolutions microstructurales ne concernent que des zones proches de l'interface Al/Cu, et d'autre part, loin de l'interface Al/Cu, la soudure n'induirait qu'un écrasement des fils les uns avec les autres qui permet d'éliminer les cavités entre les fils mais ne modifie pas leur microstructure.

b. Propriétés mécaniques globales

Les propriétés mécaniques globales des assemblages ont été étudiées par le biais d'essais de traction réalisés par l'équipe « laboratoire » de la société LEONI.

Ce type d'essai sollicite mécaniquement le câble et la soudure. Il s'agit ici de noter que la force maximale que supporte l'assemblage sans rompre est de 765 ± 38 N. Les résultats d'essais mécaniques comparables obtenus à la suite des essais industriels de tenue à la corrosion mis en œuvre dans le cadre de cette étude seront comparés à cette valeur de référence afin d'étudier l'influence de certains paramètres environnementaux sur l'abatement des propriétés mécaniques de l'assemblage.

Pour compléter la caractérisation microstructurale de l'assemblage, il semble aussi important d'étudier les propriétés mécaniques de chaque zone de part et d'autre de l'interface Al/Cu.

c. Propriétés mécaniques locales

Dans le but de caractériser plus précisément le comportement mécanique des métaux assemblés, des mesures de dureté ont été réalisées le long d'une section transversale et d'une section longitudinale de l'assemblage prélevées en cœur de soudure (pourcentage de cavités nul). Aucune différence n'a été observée en fonction du sens de prélèvement ; ainsi seuls les résultats correspondant à la section transversale sont présentés ci-dessous.

Pour rappel, la dureté mesurée sur une section transversale d'un fil prélevé dans un câble non assemblé est de 45 ± 2 HV. La plaque en cuivre matricée à une valeur de dureté comprise entre 90 et 115 HV selon les données du fournisseur.

La Figure IV - 12 montre l'évolution de la dureté en fonction de la position de l'indent par rapport à l'interface Al/Cu. Afin de valider la reproductibilité des résultats, les mesures ont été effectuées sur trois sections transverses de l'assemblage prélevées en cœur de soudure. La filiation d'indents est effectuée perpendiculairement à l'interface Al/Cu, de l'extrémité de la partie cuivre vers l'extrémité de la partie Al, avec une distance entre chaque indent de 200 μ m. Le profil de dureté est composé d'une dureté constante à 100 ± 5 HV sur la partie Cu, puis d'un pic à 129 ± 12 HV lorsque la mesure est proche de l'interface, et d'une dureté constante sur la partie Al de 53 ± 2 HV, valeur inférieure à celle correspondant au cuivre.

Ainsi, globalement, loin de l'interface Al/Cu, on retrouve respectivement les valeurs de dureté du cuivre et des fils en alliage AA 1370. Par ailleurs, pour ce qui concerne l'interface, la caractérisation de la taille des grains en fonction de la position par rapport à l'interface détaillée dans le précédent paragraphe, a permis de mettre en évidence une diminution de la taille des grains pour les deux métaux dans une zone proche de l'interface. Ainsi l'augmentation de la dureté proche de l'interface peut être expliquée par un effet de taille de grains selon la loi de Hall Petch.

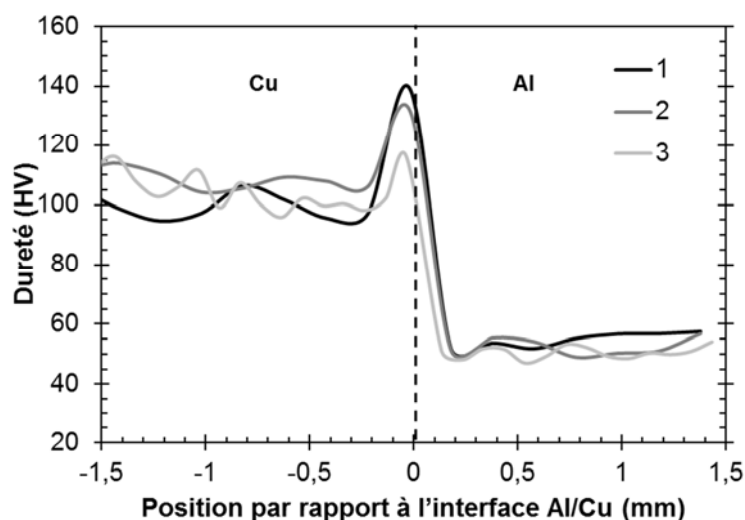


Figure IV - 12. Données de dureté en fonction de la position sur l'assemblage

Pour résumer, cette caractérisation microstructurale a montré que l'assemblage présentait une microstructure hétérogène, tant à l'échelle mésoscopique avec la présence d'un gradient de pourcentage de cavités dans la partie Al, qu'à l'échelle microscopique avec une microstructure des métaux proches de l'interface Al/Cu altérée par le soudage.

Bien entendu, la présence de cette microstructure altérée localement par le soudage, mais aussi la présence de cavités, risquent d'entraîner des comportements en corrosion hétérogènes selon les parties de l'assemblage étudiées. L'étude du comportement en corrosion de l'assemblage, qui fait l'objet de la partie suivante, s'attachera à prendre en compte ces hétérogénéités.

2. Système d'étude : microstructure et propriétés mécaniques

3 COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ASSEMBLAGE

Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement en corrosion de l'assemblage Al/Cu. Comme dit précédemment, le but de cette partie est d'étudier l'influence du procédé de soudage sur le comportement en corrosion des assemblages, en prenant en compte les problématiques de couplage galvanique entre les deux métaux assemblés en fonction de l'agressivité du milieu et des cavités présentes dans la partie Al. Il s'agit également d'évaluer les cinétiques de corrosion de ces assemblages en faisant varier les conditions expérimentales afin de reproduire l'environnement agressif dans un véhicule en service. Enfin, nous chercherons à apporter des éléments de réponse concernant les mécanismes de corrosion à l'interface Al/Cu dans le cas d'un contact électrique réel, c'est-à-dire avec la présence de cavités sur la partie Al dans lesquelles l'électrolyte peut pénétrer.

De plus, l'étude du comportement en corrosion d'un câble, détaillée dans le Chapitre III, a clairement mis en évidence le rôle non négligeable de la configuration de l'électrode de travail choisie sur la détermination des processus électrochimiques mis en jeu au potentiel de corrosion, en raison de la facilité qu'aura ou pas l'électrolyte pour pénétrer au sein des cavités du câble. C'est pourquoi, pour la plupart des essais électrochimiques, les surfaces exposées à l'électrolyte correspondent à des sections transverses, dans lesquelles l'électrolyte pénètre facilement au sein des cavités présentes entre les fils constitutifs du câble.

3.1 Mise en évidence du couplage galvanique Al/Cu

a. Comportement en corrosion des matériaux pris individuellement

Afin de caractériser le comportement en corrosion de l'assemblage, le comportement électrochimique intrinsèque des deux matériaux doit être étudié. Il s'agira donc de rappeler les résultats obtenus sur le câble et décrits dans le Chapitre III, et de décrire le comportement en corrosion du cuivre dans les milieux considérés.

- Le Câble en alliage AA1370

Concernant le câble, les mesures rapportées ici sont celles effectuées selon la configuration transverse qui a permis de mettre en exergue le confinement de l'électrolyte dans les cavités présentes entre les fils constitutifs du câble. Comme observé précédemment dans le Chapitre III lors des essais électrochimiques en milieu Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$, les cinétiques de corrosion du câble sont significativement supérieures à celle du fil, en raison de la pénétration de l'électrolyte à l'intérieur des cavités du câble, qui génère la création de zones confinées. Les valeurs de potentiel de corrosion du fil et du câble, obtenues à partir de trois essais au minimum, sont rappelées dans le Tableau IV - 6. La sévérité de l'endommagement en corrosion du câble se traduit effectivement par un potentiel de corrosion plus négatif. De plus, la densité de courant de corrosion du câble ($1,3 \cdot 10^{-3}$ mA/cm 2) est cent fois plus élevée que celle du fil ($2,0 \cdot 10^{-5}$ mA/cm 2).

En bref, il est important de rappeler que la présence d'un milieu confiné entre les fils constitutifs du câble modifie clairement les processus électrochimiques mis en jeu au potentiel de corrosion, comme l'attestent ces mesures de potentiel et de courant de corrosion, mais également les mesures d'impédance électrochimique globale détaillées dans le Chapitre III.

Système AA1370	E_{corr} (mV/ECS)
Fil	-608 ± 30
Câble	-716 ± 27

Tableau IV - 6. Potentiels de corrosion obtenus pour le fil et le câble (AA1370) après 3 heures d'immersion dans le milieu Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$.

Ainsi il apparaît clairement à l'issue de ces essais que les différentes zones soudées du câble, prélevées dans le sens transverse, n'auront pas la même sensibilité à la corrosion compte-tenu des différences en termes de pourcentages de cavités mises en évidence dans le paragraphe « 2.1. c. Macrostructure de l'assemblage ».

3. Comportement en corrosion de l'assemblage

Des essais électrochimiques ont donc été réalisés sur la partie Al de l'assemblage désolidarisée de la plaque de cuivre par une découpe à la scie à fil. Des mesures de potentiel de corrosion ont été réalisées sur une partie du câble prélevée en cœur de soudure (aucune cavité) et sur une partie du câble éloignée du cœur de soudure (cavités similaires à celle d'un câble avant assemblage), toujours dans le sens transverse.

Comme le montrent les valeurs de potentiel de corrosion obtenues à partir de trois mesures effectuées après 3 heures d'immersion dans la solution mixte (Tableau IV - 7), la présence de cavités et donc d'un milieu confiné, se traduit bien par une diminution du potentiel de corrosion. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus lors de la comparaison fil/câble.

Système AA1370	E_{corr} (mV/ECS)
Partie Al sans cavité	-567±40
Partie Al avec cavités	-751±35

Tableau IV - 7. Potentiels de corrosion obtenus pour la partie Al de l'assemblage avec et sans cavité après 3 heures d'immersion dans le milieu Na_2SO_4 10^{-1} mol.L⁻¹ + NaCl 10^{-3} mol.L⁻¹.

Par ailleurs, comme cela a été vu dans le paragraphe précédent focalisé sur la microstructure de l'assemblage, la partie Al en cœur de soudure (sans cavité) présente une zone affectée proche de l'interface Al/Cu identifiée par une microstructure composée de petits grains. Même si cette zone s'étend sur quelques micromètres autour de l'interface Al/Cu, compte tenu de la relation « paramètres microstructuraux/résistance à la corrosion » mise en évidence dans le Chapitre II, nous pouvons nous attendre à une différence de potentiel de corrosion entre un fil constitutif du câble avant assemblage donc recuit et la partie Al sans cavité d'un assemblage.

Or aucune différence significative n'est visible sur la mesure du potentiel de corrosion entre les deux échantillons. Il apparaît donc raisonnable de supposer que lors de la découpe à la scie à fil, cette zone proche de l'interface Al/Cu composée de petits grains a été éliminée compte tenu de la faible distance sur laquelle elle s'étend dans la partie Al. On peut aussi supposer que cette zone est trop fine pour impacter significativement la réponse électrochimique de l'ensemble.

De plus, le potentiel de corrosion de la partie Al avec cavités et celui du câble sont relativement proches. Ainsi nous pouvons conclure que seule la présence de cavités, et par conséquent d'un milieu confiné, est à l'origine des différences de potentiel de corrosion entre les parties Al avec et sans cavité. L'influence des autres paramètres n'est pas significative.

- Le Cuivre pur

Pour caractériser le comportement en corrosion du cuivre dans les milieux sélectionnés, une électrode a été prélevée dans la plaque de cuivre avant assemblage, et également après assemblage à l'aide d'une scie à fil selon le plan perpendiculaire à la plaque (TC-TL). Aucune différence de potentiel et de densité de courant de corrosion n'a été observée entre les deux électrodes. Nous ne présenterons donc ici que les résultats électrochimiques concernant l'électrode de cuivre avant assemblage.

Le comportement en corrosion du cuivre pur a été étudié grâce à des mesures du potentiel de corrosion durant 4 heures d'immersion dans les solutions agressives sélectionnées. Des observations au microscope optique des échantillons après essai ont été réalisées pour déterminer le mode d'endommagement en corrosion du cuivre dans ces milieux.

La Figure IV - 13 présente l'évolution du potentiel de corrosion du cuivre dans les deux milieux considérés. Le potentiel de corrosion du cuivre est plus négatif dans le milieu NaCl 0,5 mol.L⁻¹ par rapport au milieu chloruré et sulfaté, traduisant la plus forte agressivité de ce milieu présentant une concentration en ions chlorures plus élevée.

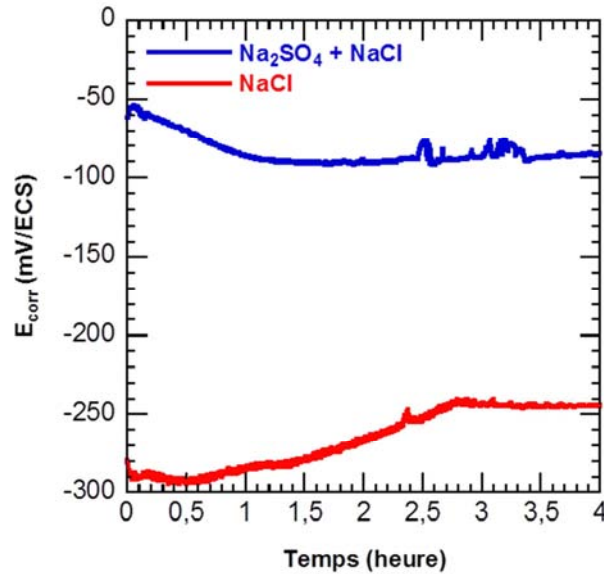


Figure IV - 13. Evolution du potentiel de corrosion au cours du temps pour le cuivre dans les deux milieux considérés.

Par ailleurs, les observations au microscope optique des surfaces après les essais d'immersion ne mettent pas en évidence de différence de phénomène de corrosion entre les deux milieux (Figure IV - 14). Le cuivre est peu réactif, la réaction cathodique étant la réduction de l'oxygène dissous. Cette corrosion permet la formation sur le métal d'une couche protectrice de produits de corrosion.

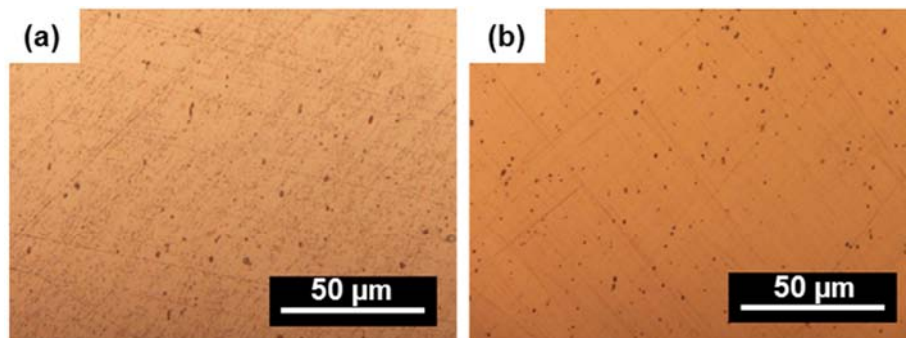


Figure IV - 14. Etat de surface du cuivre observé par microscopie optique après quatre heures d'immersion dans les deux électrolytes : (a) $NaCl$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et (b) Na_2SO_4 $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ + $NaCl$ $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Afin de compléter l'étude du comportement en corrosion du cuivre, des courbes courant-tension ont été tracées dans les deux milieux sélectionnés. La Figure IV - 15 présente les résultats de ces essais.

On peut observer que l'allure générale des courbes est la même dans les deux milieux. Elles présentent un palier dans le domaine cathodique correspondant à la réduction de l'oxygène, puis un potentiel de rupture, correspondant au potentiel de corrosion, et enfin une augmentation des densités de courant anodique. Dans le milieu Na_2SO_4 $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ + $NaCl$ $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, les valeurs de densités de courant anodique, et en particulier la densité de courant de corrosion, sont plus faibles que dans le milieu chloruré, traduisant une corrosion moins importante dans ce milieu en accord avec les valeurs de potentiel de corrosion.

3. Comportement en corrosion de l'assemblage

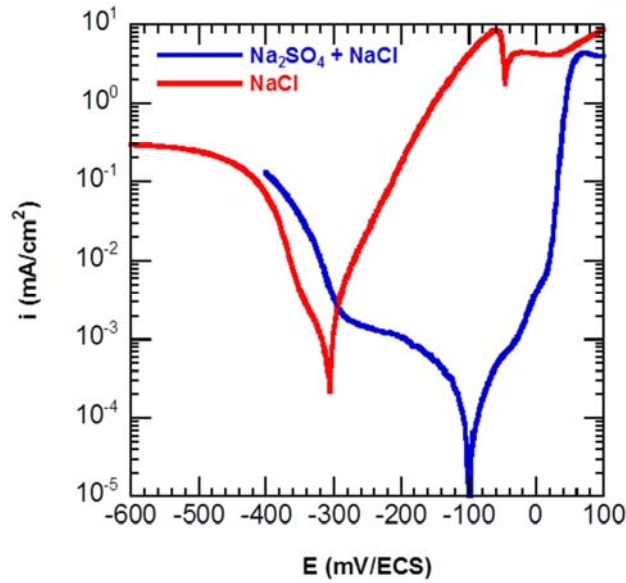


Figure IV - 15. Courbes de polarisation obtenues pour le cuivre pur dans les deux milieux.

Les valeurs moyennes et les écart-types du potentiel de corrosion du fil en alliage AA1370, du câble en alliage AA1370 et du cuivre pur calculés à partir de trois mesures au minimum après 3 heures d'immersion pour les deux milieux considérés sont reportés sur la Figure IV - 16.

La faible dispersion des valeurs des potentiels de corrosion obtenues atteste de la bonne reproductibilité des essais. Il apparaît clairement que l'alliage AA1370 et le cuivre possèdent des potentiels de corrosion très différents dans ces milieux. Effectivement, pour le câble, les potentiels de corrosion sont de -779 mV/ECS et de -716 mV/ECS, et pour le fil, les potentiels de corrosion valent -756 mV/ECS et -608 mV/ECS, dans les milieux respectifs NaCl 0,5 mol.L⁻¹ et Na₂SO₄ 10⁻¹ mol.L⁻¹ + NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹. Les potentiels de corrosion du cuivre dans le milieu NaCl 0,5 mol.L⁻¹ et dans le milieu Na₂SO₄ 10⁻¹ mol.L⁻¹ + NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹ valent respectivement -251 mV/ECS et -93 mV/ECS.

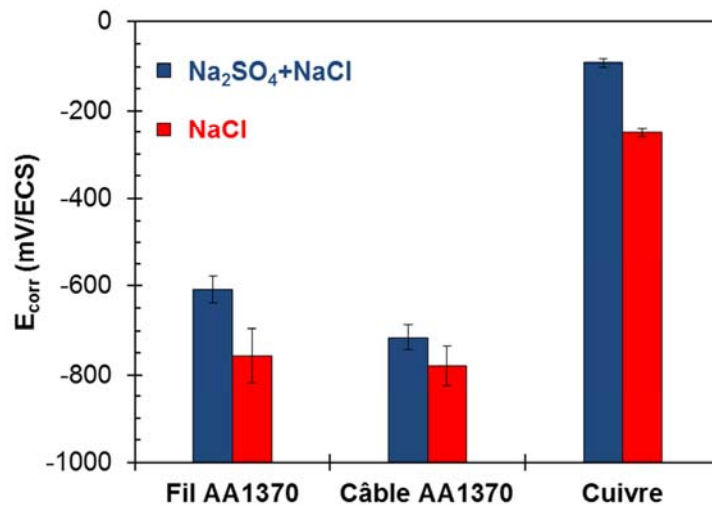


Figure IV - 16. Potentiels de corrosions des matériaux étudiés dans les milieux sélectionnés.

Ces résultats suggèrent donc l'existence de phénomènes de couplage galvanique entre l'alliage AA1370 et le cuivre pur lorsqu'ils seront présents dans un même milieu agressif. L'aluminium est moins noble que le cuivre et pourrait donc se comporter comme une anode sacrificielle lors du couplage galvanique de ces deux métaux.

b. Couplages galvaniques : Fil Al/Cu et Câble Al/Cu

- Approche théorique

La corrosion par effet de couplage galvanique concerne par définition l'ensemble des phénomènes de corrosion métallique puisqu'électrochimiquement la corrosion obéit à la théorie du potentiel mixte (C. Wagner, 1938), et résulte de l'égalité des vitesses des demi-réactions : l'une « anodique » (caractérisée par le courant anodique I_a) et l'autre « cathodique » (caractérisée par le courant cathodique I_c) comme l'exprime la relation d'Evans (Evans, 1938) :

$$I_a = I_c \text{ soit } j_a \cdot S_a = j_c \cdot S_c$$

Où I , j et S désignent respectivement le courant, la densité de courant et la surface concernée par la réaction.

On voit immédiatement qu'il ne faudra pas considérer, dans la description des phénomènes galvaniques, les densités de courant mais les courants. Ceci suppose que l'on est en présence d'une distribution stationnaire d'une surface S_a majoritairement « anodique » et d'une surface S_c majoritairement « cathodique » et donc, pour un même couplage, le rapport des surfaces relatives de l'anode et de la cathode, conditionnera les vitesses de corrosion donc la gravité de la corrosion.

La corrosion « galvanique » est souvent illustrée par la corrosion d'un couple bimétallique, dans notre cas un assemblage constitué des deux métaux l'aluminium et le cuivre, au contact d'un électrolyte. L'aluminium, moins noble que le cuivre, voit sa corrosion s'accroître au profit du cuivre qui voit la sienne décroître voire devenir négligeable. Le cuivre subit alors majoritairement des réactions de réduction et est, par conséquent, nommé cathode alors que l'aluminium subit majoritairement des réactions d'oxydation et est nommé anode. La séparation des sites anodiques et cathodiques à la surface du couple bimétallique entraîne un flux de courant dans la solution et une distribution dans l'électrolyte du potentiel électrique : c'est le couplage galvanique.

La détermination des caractéristiques intensité/potentiel pour chaque élément du couple (aluminium et cuivre) dans l'électrolyte, réalisée précédemment, permet une description cinétique plus précise de la corrosion « galvanique ». Effectivement, les courbes de polarisation permettent de prévoir le point de fonctionnement du couple bimétallique dans les conditions de l'expérience. De manière générale, chacune d'entre-elles est décrite par l'équation correspondante :

$$J^{Cu} = J_{Corr}^{Cu} \left[\exp \left(\frac{\alpha_a^{Cu} F}{RT} (E - E_{Corr}^{Cu}) \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \alpha_c^{Cu}) F}{RT} (E - E_{Corr}^{Cu}) \right) \right]$$

Equation IV - 1

$$J^{Al} = J_{Corr}^{Al} \left[\exp \left(\frac{\alpha_a^{Al} F}{RT} (E - E_{Corr}^{Al}) \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \alpha_c^{Al}) F}{RT} (E - E_{Corr}^{Al}) \right) \right]$$

Equation IV - 2

Puisque l'aluminium et le cuivre sont en contact électrique, on peut considérer que leurs potentiels internes V_m sont égaux. Autrement dit, on suppose une absence de chute de potentiel entre les deux métaux. Ils acquièrent alors le même potentiel d'électrode : le potentiel de couplage $E_{couplage}$ (appelé aussi potentiel mixte). Ce potentiel polarise anodiquement l'aluminium et cathodiquement le cuivre avec des courants totaux en valeurs absolues pour l'aluminium et pour le cuivre égaux. Avec cette approche, il est possible de prévoir le potentiel de couplage mais surtout de prévoir le courant de couplage : le courant de corrosion de l'aluminium induit par le contact avec le cuivre. Dans cette définition du potentiel de couplage, on suppose que l'électrolyte est suffisamment conducteur.

Un point important à retenir est que l'endommagement induit par le couplage galvanique va dépendre de la géométrie du couple qui conditionne la distribution spatiale du courant (électrostatique) associée au contrôle du transport des espèces chimiques mises en jeu dans la cellule électrochimique élémentaire considérée. Il est important de retenir que l'existence du couplage est définie par l'amplitude de la force motrice du couplage associée aux différences des

potentiels électrochimiques des deux demi-piles résultant du couplage électrique des deux électrodes : l'aluminium et le cuivre ; mais en réalité l'endommagement réel sera contrôlé par la combinaison simultanée des transferts de charge et de matière dans la cellule électrochimique ainsi constituée. La corrosion de l'électrode la moins noble, ici l'aluminium, sera contrôlée par :

- La distribution du courant dans l'électrolyte
- Le rapport des surfaces anode/cathode
- Le gradient de potentiel en surface qui fixe la vitesse des réactions qui s'y déroulent
- Les gradients de concentration des espèces, contrôlés par le transport de matière (diffusion, migration, voire convection) qui peuvent affecter les cinétiques de corrosion à cause de leur localisation : c'est particulièrement le cas pour la réaction cathodique qui va conduire à une alcalinisation de la surface de l'électrode concernée par la réaction cathodique, celle en cuivre dans notre cas (le pH augmente). Il en est de même pour l'acidification liée à l'hydrolyse des cations métalliques à l'aplomb de la zone de dissolution.

Intéressons-nous à présent à l'analyse du cas de corrosion galvanique à l'échelle macroscopique à travers une approche théorique pour les deux couples suivants : fil Al/Cu et câble Al/Cu. Comme nous l'avons vu au début de cette partie, les potentiels de corrosion des éléments de ces deux couples pris séparément ont été mesurés et la différence entre les valeurs trouvées peut être calculée (Tableau IV - 8). Quel que soit le milieu considéré, la différence entre les potentiels de corrosion des éléments du couple Al/Cu est plus importante lorsque l'élément aluminium est le câble, ce qui est notable essentiellement dans la solution mixte. Ainsi d'après ces calculs, la force électromotrice du couplage Al/Cu, par conséquent la sévérité de l'endommagement qui en résultera, sera plus grande lorsque l'élément aluminium du couple est un câble au moins pour la solution mixte, la solution ne contenant que des ions chlorures étant certainement trop agressive pour révéler les différences de comportement en corrosion entre le fil et le câble, ce qui avait déjà été montré dans le Chapitre III.

Milieux	Couple Fil Al/Cu	Couple Câble Al/Cu
NaCl	505 ± 50 mV/ECS	528 ± 35 mV/ECS
Na ₂ SO ₄ +NaCl	515 ± 20 mV/ECS	623 ± 17 mV/ECS

Tableau IV - 8. Différences des potentiels de corrosion ($E_{corr}^{Cu} - E_{corr}^{Al}$) des éléments des couples Al/Cu dans les milieux considérés.

Afin d'évaluer la vitesse de corrosion théorique en situation de couplage, les courbes de polarisation tracées pour le cuivre et l'aluminium (fil et câble) dans les deux milieux étudiés ont été superposées ce qui permet d'obtenir les valeurs théoriques du potentiel de couplage et du courant de couplage. Effectivement, en faisant l'hypothèse d'un rapport de surface $\frac{S_{Al}}{S_{Cu}}$ égal à 1, il est possible de raisonner sur des densités de courant malgré le fait que le couplage galvanique soit géré par une égalité de courant.

Les courbes de polarisation correspondant au câble et au cuivre sont représentées sur la Figure IV - 17. Au potentiel de couplage, le courant anodique du cuivre est négligeable par rapport à celui de l'aluminium, de même que le courant cathodique de l'aluminium est négligeable par rapport à celui du cuivre. Ainsi les valeurs du courant de couplage et du potentiel de couplage se trouvent à l'intersection de la courbe anodique de l'aluminium et de la courbe cathodique du cuivre.

Les mêmes interprétations graphiques ont été effectuées pour le couple Fil Al/Cu en superposant les courbes de polarisation du fil et du cuivre, en faisant l'hypothèse d'un rapport de surface $\frac{S_{Al}}{S_{Cu}}$ égal à 1.

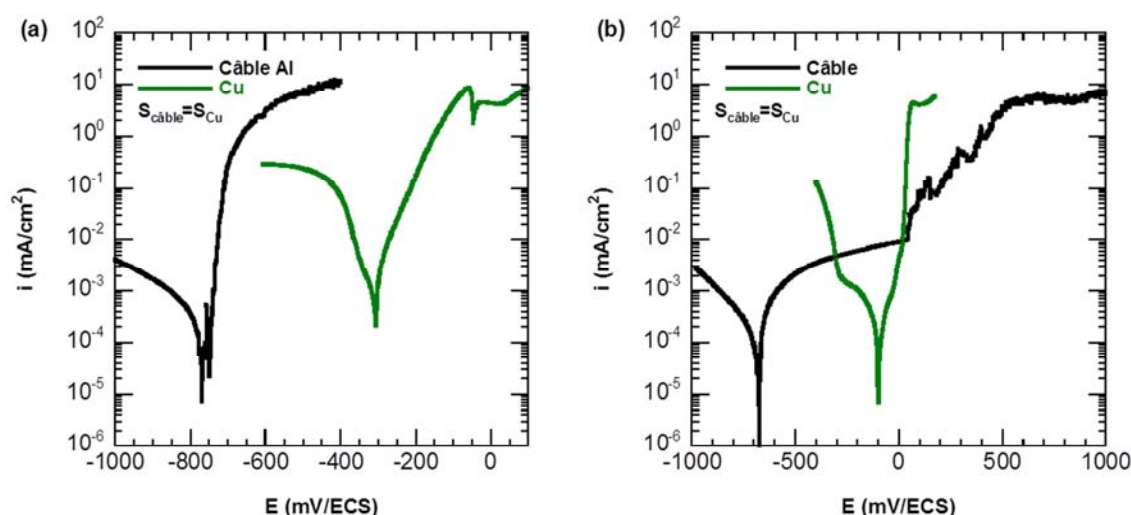


Figure IV - 17. Superposition des courbes de polarisation du câble AA1370 et du cuivre obtenues après 1 heure d'immersion dans (a) la solution NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et (b) la solution mixte $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Rapport de surface $\frac{S_{\text{Al}}}{S_{\text{Cu}}}$ égal à 1.

Les valeurs théoriques de densités de courant de couplage et du potentiel de couplage pour les deux couples considérés sont données dans le Tableau IV - 9. Pour chaque couple, le rapport de surface $\frac{S_{\text{Al}}}{S_{\text{Cu}}}$ est supposé égal à 1.

Quel que soit le milieu considéré, le potentiel de couplage du couple Câble Al/Cu est inférieur à celui du couple Fil Al/Cu, et la densité de courant de couplage du couple Câble Al/Cu est supérieure à celle du couple Fil Al/Cu. Ces différences sont exacerbées dans le milieu chloruré et sulfaté.

Milieux	Couple Fil Al/Cu		Couple Câble Al/Cu	
	$E_{\text{couplage}}^{\text{Théorique}}$ (mV/ECS)	$i_{\text{couplage}}^{\text{Théorique}}$ (mA/cm ²)	$E_{\text{couplage}}^{\text{Théorique}}$ (mV/ECS)	$i_{\text{couplage}}^{\text{Théorique}}$ (mA/cm ²)
NaCl	-669	$2,7 \cdot 10^{-1}$	-715	$3,2 \cdot 10^{-1}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	-115	$2,8 \cdot 10^{-4}$	-306	$5,1 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV - 9. Potentiels et courants de couplage théoriques calculés pour les deux couples Fil Al/Cu et Câble Al/Cu dans les deux milieux considérés.

L'influence de la géométrie d'un câble, par rapport à un fil isolé, sur la sévérité de l'endommagement en corrosion du couple Al/Cu a été mise en évidence à travers ces calculs théoriques. Ces résultats sont désormais à vérifier expérimentalement en mesurant le potentiel de couplage et le courant de couplage de couples cuivre/AA 1370, pour le fil et le câble, à l'aide d'un essai électrochimique approprié : l'essai de couplage galvanique en mode ZRA.

- Approche expérimentale

Le courant de couplage galvanique et le potentiel mixte d'un couple peuvent être déterminés en utilisant un convertisseur-courant tension à impédance nulle (dénommé en anglais ZRA pour Zero Resistance Ammeter). Comme décrit en première partie de ce chapitre, un montage électrochimique à trois électrodes a été réalisé en plaçant le matériau dont le potentiel est le moins noble – l'aluminium – comme électrode de travail et le matériau dont le potentiel est le plus noble – le cuivre – comme contre-électrode. L'évolution du courant de couplage galvanique en fonction du temps a été enregistrée sur une durée de deux heures dans les deux milieux d'étude, et pour les deux couples suivants : fil Al/Cu et câble Al/Cu. Le potentiel de

corrosion de chacune des électrodes non couplées a été mesuré durant dix minutes avant et après essais de couplage galvanique.

Le courant de couplage mesuré est égal en valeur absolue au courant d'oxydation de l'aluminium et au courant de réduction du cuivre. Ainsi via un essai de couplage galvanique, la vitesse de corrosion de l'aluminium est directement mesurée lorsqu'il est couplé au cuivre, et il est possible de comparer cette vitesse de corrosion à celle mesurée lorsque le matériau n'est pas couplé afin d'évaluer l'influence du couplage Al/Cu sur les cinétiques de corrosion de l'aluminium. Compte-tenu des branchements électriques réalisés, si le courant mesuré est positif, cela traduit un phénomène de corrosion sur l'aluminium.

Expérimentalement, lors des dix premières minutes – lorsque les électrodes d'aluminium et de cuivre sont déconnectées – le potentiel de corrosion de chacun des deux métaux est mesuré. Ensuite, les deux électrodes sont connectées électriquement, et prennent donc un potentiel commun compris entre les deux potentiels de corrosion des métaux. A partir du moment où les deux électrodes sont connectées, un courant de couplage est mesuré. Ce courant mesuré est de signe positif, témoignant de la présence d'un phénomène de corrosion localisé sur l'électrode d'aluminium.

Les valeurs de potentiel mesurées au cours des essais de couplage galvanique sont détaillées dans le Tableau IV - 10. Il est important de rappeler que les valeurs de potentiel de corrosion mesurées avant et après le couplage, c'est-à-dire lorsque les électrodes d'aluminium et de cuivre ne sont plus connectées, ont été obtenues respectivement après 10 minutes et 2h20 d'immersion dans la solution agressive. Quel que soit le milieu, pour étudier l'effet du couplage galvanique sur le potentiel de corrosion des deux métaux, les potentiels de corrosion du fil, du câble et du cuivre, mesurés individuellement après 3 heures d'immersion, seront comparés aux valeurs de potentiel de corrosion mesurés juste avant l'essai de couplage (au bout de 10 minutes d'immersion) et à la suite des 2h20 d'essai de couplage galvanique. Ces valeurs de potentiel de corrosion sont donc également rappelées dans le Tableau IV - 10.

Dans le milieu $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, pour les électrodes d'aluminium, les potentiels de corrosion après le couplage (-858 mV/ECS pour le fil, et -890 mV/ECS pour le câble) sont inférieurs à ceux obtenus individuellement après 3 heures d'immersion (-756 mV/ECS pour le fil, et -779 mV/ECS pour le câble) ce qui est certainement à mettre en relation avec une plus forte dégradation de l'aluminium quand il est couplé avec le cuivre. Toutefois, les valeurs de potentiel de corrosion mesurées après couplage pour le fil et le câble sont assez comparables. Pour ce qui concerne l'électrode de cuivre, il est intéressant de remarquer un écart entre les potentiels de corrosion du cuivre obtenus avec et sans couplage plus important lorsque l'électrode d'aluminium du couple correspond au câble.

Toutefois, dans ce milieu, on retiendra que l'effet du couplage galvanique sur les potentiels de corrosion de l'aluminium et du cuivre ne semble pas être significativement différent entre les deux couples. En effet, de manière générale, après 2 heures de couplage galvanique dans le milieu $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, quel que soit le couple considéré, le potentiel de corrosion de l'aluminium diminue jusqu'à des valeurs assez similaires tandis que celui du cuivre augmente. Ces évolutions traduisent les processus d'oxydation de l'aluminium et de réduction de l'oxygène sur le cuivre ayant lieu durant le couplage galvanique Al/Cu.

Dans le milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, pour les électrodes d'aluminium, les valeurs de potentiel de corrosion mesurées après couplage sont inférieures à celles obtenues individuellement après 3 heures d'immersion. Toutefois, on notera que l'écart est plus important pour le câble que pour le fil. Ces résultats traduisent certainement un effet de la géométrie de l'électrode d'aluminium sur l'évolution de son potentiel de corrosion après un couplage galvanique avec le cuivre. Pour ce qui concerne le cuivre, quel que soit le couple, il est intéressant de noter que son potentiel de corrosion a très peu changé à l'issue des deux heures d'essai.

Ainsi, ces résultats confirment que le couplage galvanique entre le cuivre et l'aluminium accentue l'endommagement en corrosion de l'aluminium, et que cet effet est plus fort lorsque l'électrode d'aluminium correspond au câble.

De plus, comme attendu sur la base des calculs théoriques, quel que soit le milieu, le potentiel de couplage mesuré pour le couple Câble Al/Cu (-730 mV/ECS en milieu NaCl 0,5 mol.L⁻¹ et -430 mV/ECS en milieu Na₂SO₄ 10⁻¹ mol.L⁻¹ + NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹) est inférieur à celui du couple Fil Al/Cu (-706 mV/ECS en milieu NaCl 0,5 mol.L⁻¹ et -206 mV/ECS en milieu Na₂SO₄ 10⁻¹ mol.L⁻¹ + NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹) en accord avec un endommagement en corrosion plus sévère pour le câble dû au confinement de l'électrolyte au sein des cavités existant entre les fils constitutifs du câble.

Par ailleurs, on notera que les différences observées sur les mesures de potentiel entre les deux couples sont accentuées lors d'un essai dans un milieu moins concentré en ions chlorures, montrant une fois de plus qu'une forte agressivité du milieu masque les différences de comportement électrochimique entre le fil et le câble, ce qui a également été confirmé lors du calcul des valeurs théoriques.

Milieu	Potentiel (mV/ECS)	Couple Fil Al/Cu		Couple Câble Al/Cu	
		Al	Cu	Al	Cu
NaCl	$E_{corr,3h}$	-756	-251	-779	-251
	$E_{corr,10min}^{Avant couplage}$	-715	-288	-809	-217
	$E_{corr,2h20}^{Après couplage}$	-858	-238	-890	-175
	$E_{couplage}^{Expérimental}$	-706		-730	
Na ₂ SO ₄ +NaCl	$E_{corr,3h}$	-608	-93	-716	-93
	$E_{corr,10min}^{Avant couplage}$	-772	-88	-762	-75
	$E_{corr,2h20}^{Après couplage}$	-628	-77	-779	-77
	$E_{couplage}^{Expérimental}$	-206		-430	

Tableau IV - 10. Potentiels de corrosion des éléments des couples Fil Al/Cu et Câble Al/Cu mesurés dans les deux milieux considérés avant et après l'essai de couplage.

Les observations en microscopie optique des électrodes en aluminium et en cuivre réalisées après les essais de couplage galvanique sont en accord avec ces résultats (Figure IV - 18 et Figure IV - 19).

Globalement, quel que soit le milieu, aucun phénomène de corrosion n'est visible sur le cuivre, ce qui traduit la présence d'une couche d'oxyde protectrice, alors qu'un endommagement en corrosion sévère est observé sur l'aluminium. Toutefois, comme attendu, après un essai de couplage galvanique en milieu NaCl 0,5 mol.L⁻¹, aucune différence significative en termes d'endommagement en corrosion n'a été observée entre le fil et le câble.

Ainsi une dissolution de la matrice autour des précipités ainsi que l'apparition de piqûre sur l'ensemble de la surface exposée sont visibles sur la Figure IV - 18a et la Figure IV - 18c, qui correspondent respectivement au fil et au câble. Il est toutefois intéressant de noter que les piqûres présentes sur le câble apparaissent aux bords des cavités, confirmant l'influence d'un milieu confiné créé par la pénétration de l'électrolyte dans les cavités sur l'endommagement en corrosion du câble.

3. Comportement en corrosion de l'assemblage

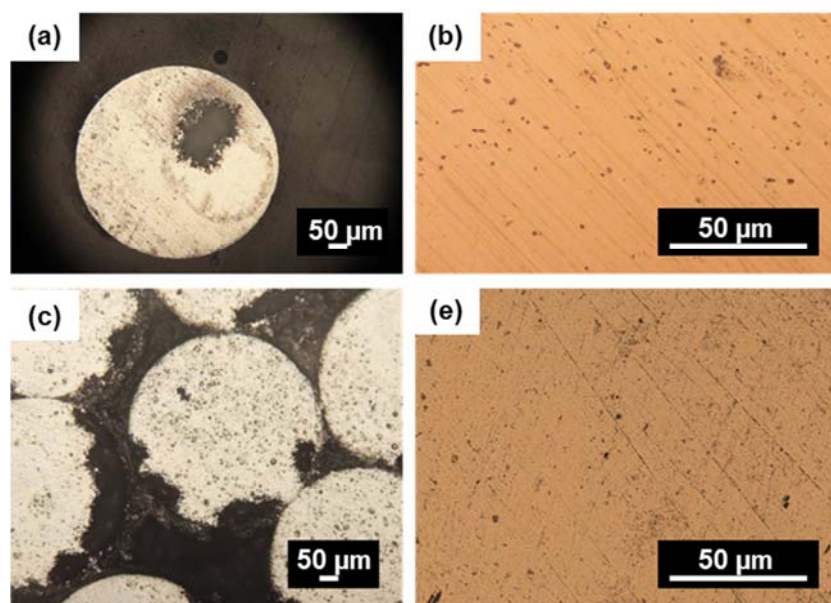


Figure IV - 18. Observations en microscopie optique obtenues après un essai de couplage galvanique d'une durée de 2 heures dans le milieu $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ pour les couples (a, b) Fil AA1370/Cu et (c, d) Câble AA1370/Cu.

Dans le milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, (Figure IV - 19), comme attendu, l'endommagement en corrosion observé sur le câble est plus sévère que celui observé sur le fil, en accord avec les résultats obtenus dans le Chapitre III et ceux obtenus précédemment dans ce chapitre.

En effet, une légère dissolution de la matrice autour de certains précipités intermétalliques grossiers est visible sur le fil (Figure IV - 19a), tandis que sur le câble (Figure IV - 19c et d), des piqûres importantes entourées de filaments de corrosion sont identifiées. Comme en milieu NaCl, les piqûres ont été observées sur les bords des fils constitutifs du câble, c'est-à-dire proche des cavités où l'électrolyte peut pénétrer, comme nous pouvons le voir sur l'image réalisée à plus faible grossissement du câble (Figure IV - 19d).

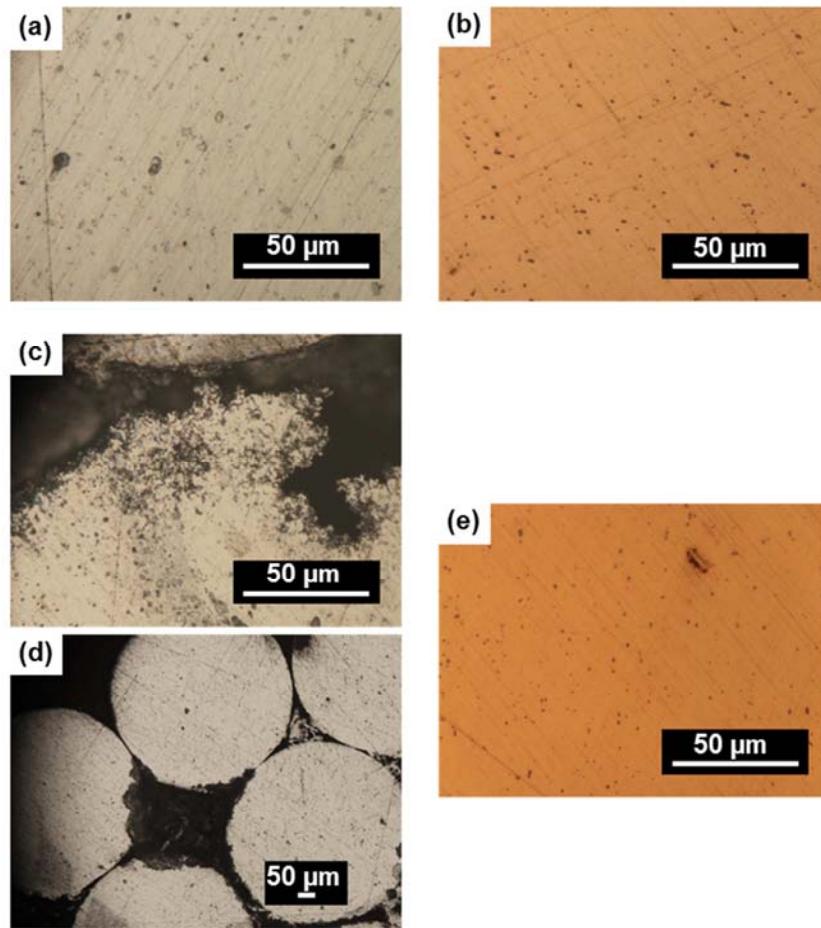


Figure IV - 19. Observations en microscopie optique obtenues après un essai de couplage galvanique d'une durée de 2 heures dans le milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \ 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaCl} \ 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour les couples (a, b) Fil AA1370/Cu et (c, d, e) Câble AA1370/Cu.

Les valeurs de densité de courant de couplage mesurées pour les deux couples dans chaque milieu sont données dans le Tableau IV - 11. Les valeurs de densité de courant de couplage théoriques sont également rappelées. Il est important de rappeler que, pour chaque couple, un rapport de surface $\frac{S_{\text{Al}}}{S_{\text{Cu}}}$ égal à 1 a été respecté. Les valeurs de densité de courant de corrosion calculées à l'aide des courbes de polarisation obtenues sur l'aluminium pris individuellement sont rappelées dans ce tableau afin d'évaluer l'influence du couplage avec le cuivre sur les cinétiques d'oxydation de l'aluminium.

Il est intéressant de remarquer que les valeurs de densité de courant de couplage expérimentales obtenues sont relativement proches des valeurs théoriques calculées. On note aussi que, quel que soit le milieu, pour un fil et pour un câble, les valeurs de densité de courant de corrosion de l'aluminium sont plus élevées lorsque l'aluminium est couplé au cuivre. De plus, dans le milieu moins agressif, qui permet de mettre en évidence des différences de comportement en corrosion entre le fil et le câble, la densité de courant de couplage mesurée pour le couple Câble Al/Cu est 100 fois plus grande que celle du couple Fil Al/Cu.

Ces résultats confirment ainsi que la pénétration de l'électrolyte au sein des cavités du câble joue un rôle non négligeable dans les cinétiques de corrosion de l'aluminium en présence du cuivre, et donc laissent envisager un comportement en corrosion de l'assemblage dépendant de la présence de cavités au sein de la partie Al.

Milieu	Densité de courant (mA/cm ²)	Couple Fil Al/Cu	Couple Câble Al/Cu
NaCl	$i_{couplage}^{théorique}$	$2,7.10^{-1}$	$3,2.10^{-1}$
	$i_{couplage}^{expérimental}$	$5,0.10^{-1}$	$4,1.10^{-1}$
	$i_{corrosion\ Al}^{non\ couplé}$	$1,8.10^{-4}$	$4,1.10^{-4}$
Na ₂ SO ₄ +NaCl	$i_{couplage}^{théorique}$	$2,8.10^{-4}$	$5,1.10^{-3}$
	$i_{couplage}^{expérimental}$	$3,7.10^{-4}$	$9,6.10^{-2}$
	$i_{corrosion\ Al}^{non\ couplé}$	$2,0.10^{-5}$	$1,3.10^{-3}$

Tableau IV - 11. Densités de courant de corrosion de l'aluminium non couplé et de couplage théoriques et expérimentales pour les couples Fil Al/Cu et Câble Al/Cu dans les deux milieux considérés.

En bref, d'après les conclusions du Chapitre III, portant sur la création d'un milieu confiné au sein des cavités d'un câble, et compte-tenu des résultats présentés ici, il apparaît évident que la présence de ce milieu confiné accélère les cinétiques de corrosion de l'aluminium lorsqu'il est couplé au cuivre. Ainsi, il est nécessaire de prendre en considération la problématique de milieu confiné lors de l'étude du comportement en corrosion de l'assemblage.

Les conditions d'exposition au milieu agressif sont également un paramètre important à prendre en compte. En effet, les résultats ont permis de montrer que la corrosion galvanique de l'alliage AA1370 dépendait fortement de l'agressivité du milieu. Ainsi, dans le paragraphe ci-dessous relatif à l'étude des cinétiques de corrosion des assemblages, l'impact de l'environnement sur la corrosion des assemblages a été étudié en utilisant différents types d'essais.

3.2 Influence de l'environnement sur les cinétiques de corrosion des assemblages

L'identification de la typologie de l'environnement véhicule réalisée dans la synthèse bibliographique a permis de montrer que les conditions réelles de service des assemblages Al/Cu dépendaient fortement de la localisation de ceux-ci au sein du véhicule. Ainsi, les assemblages Al/Cu sont soumis à des variations de concentrations en agents agressifs dues à la teneur en ions mais aussi aux conditions d'exposition (immersion, brouillard...). Cela suggère que les essais d'immersion continue doivent être complétés par des essais alternant des phases d'immersion et d'émersion, des phases sèches et humides. De tels essais ont donc été réalisés au laboratoire et, suite à ces essais, l'endommagement en corrosion des assemblages a été évalué sur la base de mesures de potentiel de corrosion, de pH et de perte de masse associées à une chronophotographie des échantillons testés afin de définir la durée de vie des assemblages. Par ailleurs, le sujet de ces travaux de thèse s'intègre dans un programme de développement technologique porté par LEONI. Ainsi des essais industriels ont aussi été réalisés et les cinétiques de corrosion associées à ces essais ont été déterminées par des mesures de perte de masse et des essais mécaniques. Ces résultats seront comparés aux résultats obtenus au laboratoire.

Rappelons que les essais détaillés dans ce paragraphe, et seulement dans ce paragraphe, sont menés directement sur les assemblages fournis par la Société LEONI, sans aucune préparation de surface préalable dans le but d'avoir un état de surface et une configuration proche de ce qui existe sur le véhicule en service. Les échantillons testés correspondent ainsi à une plaque de cuivre pur sur laquelle est soudée l'âme du câble (Figure IV - 20).

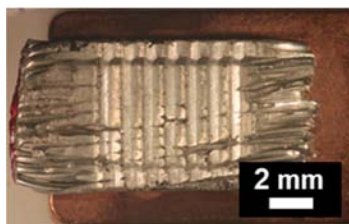


Figure IV - 20. Photographie d'un assemblage utilisé pour les essais d'immersion conventionnel, de cyclage et pour les essais industriels

a. Influence de l'agressivité du milieu

Afin d'évaluer l'influence de l'agressivité du milieu, des essais conventionnels d'immersion ont été effectués au laboratoire dans les deux milieux sélectionnés : $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Morphologie de l'endommagement en corrosion au cours du temps

Les photographies présentées sur la Figure IV - 21 montrent l'endommagement en corrosion global des assemblages Al/Cu en fonction du temps d'immersion dans les solutions agressives sélectionnées ; ces observations ont été réalisées après avoir enlevé la couche de produits de corrosion. Ces premières observations mettent en évidence l'impact du couplage galvanique Al/Cu sur les phénomènes de dissolution de l'aluminium. Effectivement, après 3 mois d'immersion dans les solutions sélectionnées, toute la partie Al de l'assemblage a été dissoute tandis que la partie Cu n'a subi aucune attaque (Figure IV - 21c et f). D'après les observations des échantillons prélevés après 1 mois d'immersion (Figure IV - 21b et e), les cinétiques de dissolution de l'aluminium semblent être plus grandes dans le milieu $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ que dans la solution mixte en accord avec les résultats obtenus précédemment.

Le suivi de perte de masse et du potentiel de corrosion des échantillons, ainsi que l'évolution du pH de la solution au cours du temps d'immersion permettront de comparer les cinétiques de corrosion de l'assemblage dans ces deux milieux.

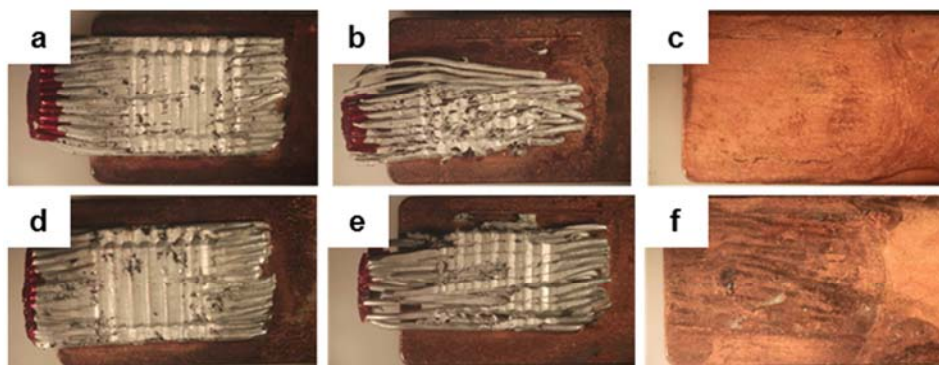


Figure IV - 21. Observation des échantillons après (a, d) 1 semaine, (b, e) 1 mois et (c, f) 3 mois d'immersion dans les milieux respectifs $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Evolution du potentiel de corrosion, de la perte de masse et du pH au cours du temps

La Figure IV - 22a présente l'évolution du potentiel de corrosion de l'assemblage au cours du temps d'immersion dans les deux milieux sélectionnés. Dès l'immersion des échantillons dans les solutions agressives, le potentiel de corrosion de l'assemblage mesuré dans le milieu $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ est inférieur à celui mesuré dans le milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui est lié à la plus forte agressivité du milieu NaCl. Après 24 heures d'immersion, dans les milieux $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, les potentiels de corrosion de l'assemblage valent respectivement : $-753 \pm 7 \text{ mV/ECS}$ et $-545 \pm 13 \text{ mV/ECS}$. Ces valeurs de potentiel sont proches des valeurs de potentiel de couplage mesurées

pour le couple « Câble Al/Cu » qui étaient de -730 mV/ECS en milieu chloruré et de -430 mV/ECS en milieu chloruré et sulfaté.

Quel que soit le milieu, le potentiel de corrosion de l'assemblage est relativement stable durant le premier mois d'immersion, puis après 2 mois d'immersion, une forte augmentation du potentiel de corrosion est mesurée : le potentiel de corrosion atteint la valeur de -236 ± 11 mV/ECS en milieu chloruré, et de -97 ± 30 mV/ECS en milieu chloruré et sulfaté. Ces valeurs sont relativement proches des potentiels de corrosion du cuivre obtenus dans les mêmes milieux (-251 ± 9 mV/ECS en milieu chloruré et -93 ± 10 mV/ECS en milieu chloruré et sulfaté). En effet, après 2 mois d'immersion, le potentiel mesuré correspond au potentiel de corrosion du cuivre puisque tout l'aluminium a été dissous, ce qui a été confirmé par les observations des échantillons prélevés après trois mois d'immersion (Figure IV - 21c et f).

La Figure IV - 22b montre les évolutions de perte de masse et de pH en fonction du temps d'immersion de l'assemblage dans les solutions agressives sélectionnées. La courbe de perte de masse met en évidence une étape d'amorçage de la dégradation de l'assemblage dans les deux solutions jusqu'à 168 heures d'immersion caractérisée par de faibles valeurs de perte de masse. Durant cette période, le pH diminue légèrement et se stabilise vers 7,6 en milieu chloruré et vers 8,6 en milieu chloruré et sulfaté. Les observations au microscope optique des échantillons après 168 heures d'immersion ont permis de montrer que l'attaque était localisée sur la partie aluminium durant cette période. Effectivement, des piqûres sont visibles sur la partie aluminium des assemblages immergés durant 168 heures (Figure IV - 21a et Figure IV - 21d). Ensuite, la perte de masse et le pH augmentent jusqu'à atteindre à la fin de l'essai le plus long (3 mois) les valeurs de $70,3 \text{ mg.cm}^{-2}$ et 8,6 en milieu $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $58,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ et 9,0 en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Comme attendu, la perte de masse est d'autant plus importante que le milieu est plus agressif ; toutefois, les différences obtenues entre les deux milieux sont finalement assez faibles, le paramètre du premier ordre pour ce qui concerne l'endommagement en corrosion de l'assemblage semblant être le phénomène de couplage galvanique aggravé par la pénétration de l'électrolyte dans les cavités du câble.

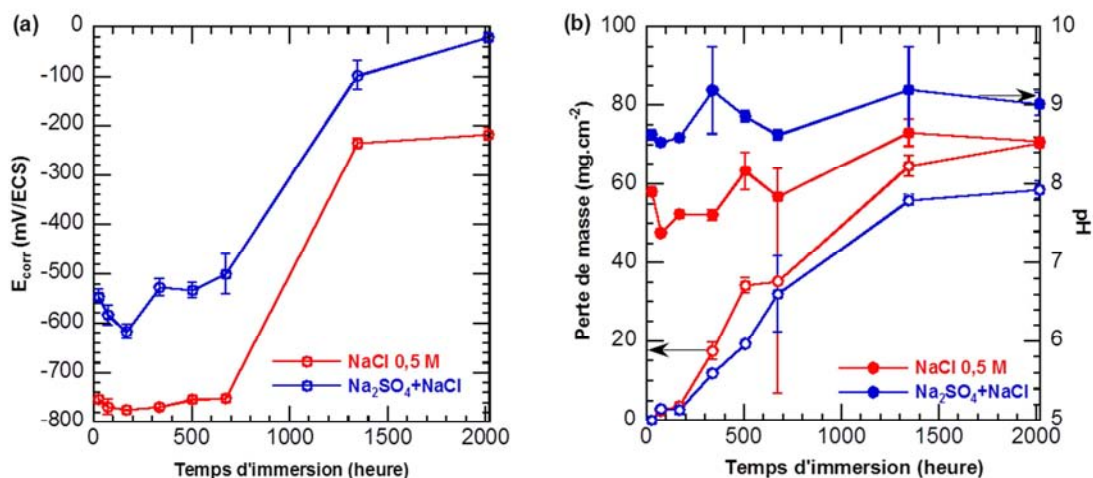


Figure IV - 22. Evolution (a) du potentiel de corrosion, (b) de la perte de masse et du pH des échantillons au cours des essais conventionnels d'immersion dans les deux milieux sélectionnés.

b. Influence des conditions d'exposition

Afin d'étudier l'impact des conditions d'exposition sur l'endommagement en corrosion de l'assemblage, différents types d'essais de corrosion avec cyclage ont été expérimentés. Au sein du laboratoire du CIRIMAT, l'essai consistait à alterner des phases d'immersion en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ avec des phases d'émersion. Les phases d'émersion ont été effectuées soit à la température ambiante du laboratoire, régulée à 22°C, soit à une température de -20°C. Au cours de ces essais, le pH de la solution ainsi que le potentiel de corrosion et la perte de masse de l'échantillon ont été mesurés.

Pour comparaison, un essai de validation utilisé couramment en industrie a été réalisé sur les mêmes types d'échantillon. Il s'agit de l'essai C4S, qui consiste en une pré-immersion des échantillons dans le même milieu que celui cité précédemment ; les échantillons sont ensuite placés dans une enceinte climatique chaud-froid-humide pour être exposés à une succession de variations thermiques et climatiques. La description détaillée du cycle a été donnée dans la première partie de ce chapitre. Pour cet essai, seule la perte de masse est calculée pour différentes durées.

- Morphologie l'endommagement en corrosion au cours du temps

Les évolutions de l'endommagement en corrosion global en fonction du temps d'immersion (1 semaine et 1 mois) pour les essais de corrosion avec cyclage à température ambiante, à -20°C et l'essai C4S sont présentées respectivement sur la Figure IV - 23a et b, la Figure IV - 23c et d, et la Figure IV - 23e et f.

Alors que pour les essais avec cyclage réalisés au laboratoire, quelle que soit la température imposée lors des phases d'émersion, l'effet du couplage galvanique Al/Cu sur les phénomènes de dissolution de l'aluminium est observé (Figure IV - 23a à d), pour l'essai C4S aucun endommagement en corrosion n'est visible sur l'ensemble de l'échantillon. D'après les observations des échantillons soumis à un essai de cyclage et prélevés après une durée de 1 mois (Figure IV - 23b et d), les cinétiques de dissolution de l'aluminium semblent être plus fortes lorsque la température d'émersion correspond à la température ambiante, ce qui s'explique certainement par un arrêt des processus électrochimiques lors des phases d'émersion à température négative.

Le suivi de perte de masse et du potentiel de corrosion des échantillons, ainsi que l'évolution du pH de la solution au cours du temps d'immersion permettront de comparer les cinétiques de corrosion de l'assemblage entre ces différents essais.

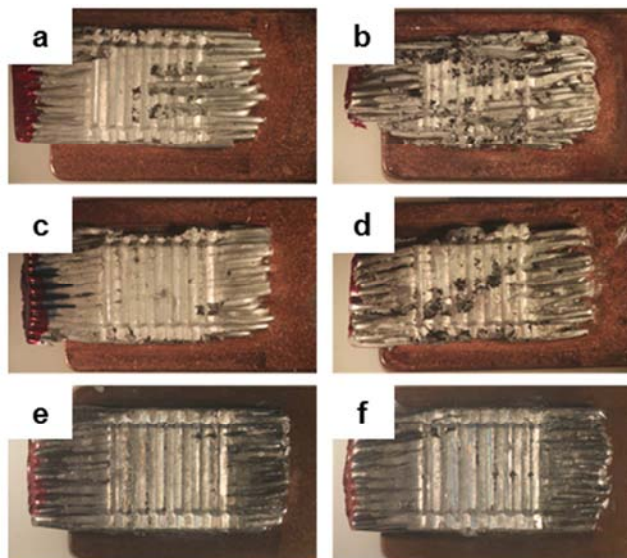


Figure IV - 23. Observations des échantillons après 1 semaine et 1 mois pour un essai de cyclage avec une température d'émersion de (a, b) 22°C, et de (c, d) -20°C et (e, f) pour un essai C4S.

- Evolution du potentiel de corrosion, de la perte de masse et du pH au cours du temps

Les valeurs de potentiel de corrosion mesurées pour différentes durées d'essai de corrosion avec cyclage sont reportées sur la Figure IV - 24a. Quelle que soit la durée, les valeurs de potentiel de corrosion ne semblent pas dépendre de la température imposée lors des phases d'émersion. Dès le premier cycle, le potentiel de corrosion se stabilise vers -525 mV/ECS, et n'évolue quasiment pas. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus précédemment lors des

essais conventionnels d'immersion, qui montraient que le potentiel de corrosion de l'assemblage était relativement stable durant le premier mois d'immersion.

Plus précisément, quelle que soit la température imposée lors des phases d'émersion, à peine peut-on relever une légère diminution du potentiel de corrosion d'environ 40 mV après 2 semaines. Ce résultat pourrait être relié aux observations des échantillons qui mettent en évidence une dissolution plus importante de la partie Al pour une durée de 1 mois, que pour une durée de 1 semaine (Figure IV - 23a à d).

La Figure IV - 24b montre les évolutions de perte de masse et de pH en fonction du temps d'immersion de l'assemblage pour les essais avec cyclage. La perte de masse pour un essai C4S est également représentée.

Il est clairement visible que, quelle que soit la durée considérée, aucune perte de masse n'est mesurée pour un essai C4S. En ce qui concerne les essais de corrosion avec cyclage, les résultats sont similaires à ceux obtenus pour des essais conventionnels d'immersion. Effectivement, jusqu'à 1 semaine, de faibles valeurs de perte de masse sont mesurées, et suggèrent donc la présence d'une étape d'amorçage de la dégradation de l'assemblage. Ces faibles valeurs de perte de masse sont associées à un pH constant.

Pour des durées d'essai comprises entre 1 semaine et 4 semaines, la perte de masse et le pH augmentent jusqu'à atteindre les valeurs de $23,3 \text{ mg.cm}^{-2}$ et 9,52 pour $T_{\text{émersion}} = T_{\text{amb}}$, et de $18,3 \text{ mg.cm}^{-2}$ et 8,5 pour $T_{\text{émersion}} = -20^\circ\text{C}$. En accord avec les observations des échantillons corrodés, la perte de masse est plus importante lorsque la phase d'émersion se fait à température ambiante.

Par rapport aux mesures obtenues après 1 mois d'immersion en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \ 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaCl} \ 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, les cinétiques d'endommagement en corrosion semblent moins sévères lors des essais avec cyclage. Effectivement, entre 1 semaine et 1 mois d'essais, une augmentation de la perte de masse de 91% est mesurée pour les essais d'immersion continue, à comparer à 81% et 79% pour les essais avec cyclage aux températures d'émersion respectives de 22°C et -20°C .

On notera toutefois que, globalement, les différences entre ces différents essais sont faibles ; la vraie différence à noter est celle mesurée entre les essais en laboratoire et l'essai industriel C4S. Ce dernier essai apparaît effectivement faiblement endommageant : ceci est certainement lié au fait que l'échantillon n'est qu'aspérgé en début d'essai par la solution corrosive.

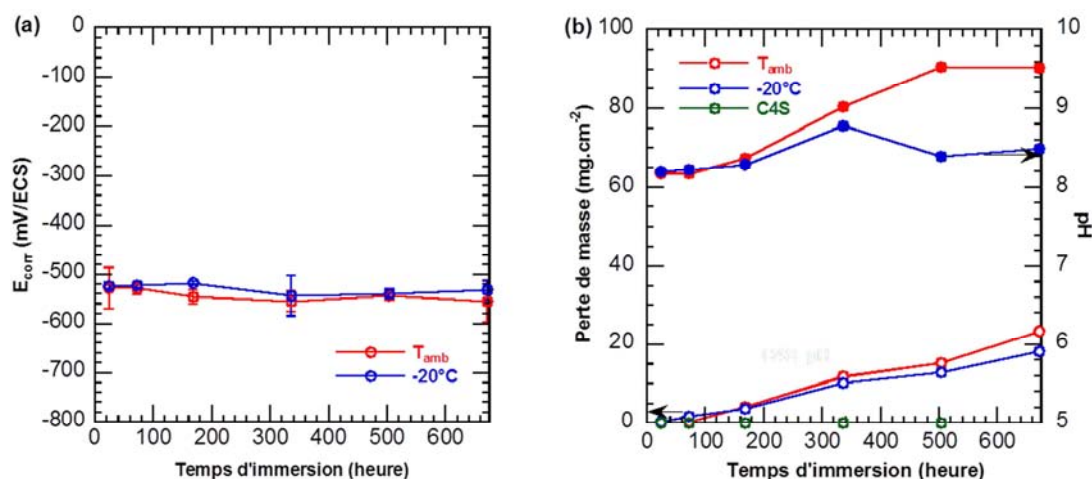


Figure IV - 24. Evolution (a) du potentiel de corrosion, (b) de la perte de masse et du pH des échantillons au cours des essais de cyclage et d'un essai C4S.

- **Abattement des propriétés mécaniques**

Pour compléter ces essais, et notamment évaluer la pertinence des essais industriels classiquement utilisés dans l'industrie automobile, deux autres essais industriels ont été réalisés sur les assemblages. Ces deux essais ont également été expérimentés au cours de l'étude du comportement en corrosion du câble présentée dans le Chapitre III : il s'agit d'une exposition en milieu naturel, nommé Corrosion Atmosphérique, et d'un essai industriel spécifique aux pièces en aluminium, nommé SWAAT (SeaWaterAcidified). L'endommagement en corrosion généré a été évalué en considérant l'abattement des propriétés mécaniques des soudures Al/Cu.

Rappelons que les essais de corrosion atmosphérique ont été réalisés sur le site de corrosion atmosphérique à Palavas (France) de la société PSA. Le but d'un tel essai est d'exposer les échantillons à un environnement naturel, de type bord de mer. Afin d'être le plus représentatif des conditions réelles en service, les échantillons ont été exposés à cet environnement durant un an. Pour ce qui concerne l'essai SWAAT, il correspond à un essai de corrosion cyclique ; chaque cycle d'une durée de 2 heures est composé d'une pulvérisation pendant 30 minutes d'un brouillard d'une solution d'eau de mer synthétique acidifiée d'acide acétique à pH égal à $2,9 \pm 0,1$ à $49\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis d'un maintien pendant 90 minutes dans une enceinte à 98% d'Humidité Relative (HR) à $49\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les échantillons ont été prélevés après 24 cycles, soit une durée de test de 48 heures.

Le Tableau IV - 12 compare les valeurs de force maximale en traction (en Newton) de l'échantillon de référence et des échantillons après les deux types d'essais. La diminution de la force maximale en traction entre un échantillon sain pris comme référence et les échantillons corrodés traduit l'abattement des propriétés mécaniques de l'assemblage après corrosion. Les résultats obtenus montrent que l'essai SWAAT, comme les essais de cyclage réalisés au laboratoire, est assez agressif. A l'opposé, une exposition des assemblages à un environnement naturel conduit certes à un abattement des propriétés mécaniques de l'assemblage mais, compte-tenu de la durée de l'essai, cela reste raisonnable.

Référence	Corrosion Atmosphérique	SWAAT
765 \pm 38	521 \pm 49	392 \pm 113

Tableau IV - 12. Force maximale en traction (N) pour l'assemblage.

L'ensemble des résultats obtenus à la suite des essais conventionnels d'immersion et des essais de corrosion avec cyclage associés à des essais de corrosion couramment utilisés en industrie, a permis d'une part d'étudier les cinétiques de corrosion des produits Al/Cu et d'autre part de confirmer l'influence des conditions d'exposition sur celles-ci. On retiendra en particulier que les essais en laboratoire, de même que l'essai industriel SWAAT, sont très agressifs. En revanche, l'essai C4S et l'essai dit de corrosion atmosphérique semblent générer un endommagement en corrosion plus proche de celui observé en conditions réelles d'utilisation.

D'un point de vue technologique, on se rend donc compte qu'il faut être très prudent dans la définition des tests d'évaluation de l'endommagement en corrosion des assemblages Al/Cu. Ainsi, même si le phénomène de couplage galvanique Al/Cu joue un rôle primordial pour ce qui concerne la durée de vie des assemblages Al/Cu, des paramètres comme la géométrie des assemblages et les conditions d'exposition influent fortement sur les cinétiques de corrosion observées. Il n'en reste pas moins que, d'un point de vue scientifique, il semble tout à fait intéressant de mieux comprendre les mécanismes de corrosion à l'origine de l'endommagement en corrosion parfois sévère observé sur la partie Al de l'assemblage. Dans ce but, l'utilisation de techniques d'électrochimies fines telle que la spectroscopie d'impédance électrochimique semble nécessaire.

3.3 Compréhension des mécanismes de corrosion à l'interface Al/Cu

Pour aller plus loin que la prévision du courant de couplage, mesuré avec la méthode ZRA, et celle des cinétiques de corrosion de l'assemblage, estimées à la suite d'essais industriels et en laboratoire, il semble intéressant de comprendre les processus électrochimiques

qui peuvent se produire à l'interface Al/Cu. Pour cela, il est nécessaire comme nous l'avons évoqué en introduction de ce chapitre de prendre en compte les phénomènes de transport et les réactions qui vont affecter les évolutions chimiques associées au couplage galvanique. Effectivement, les réactions qui ont lieu sur l'anode (la partie Al) ou la cathode (la partie Cu) peuvent entraîner une modification des conditions de dissolution ainsi qu'une précipitation de produits de corrosion. Pour effectuer des mesures sur de tels systèmes, il est intéressant d'associer des mesures globales (potentiel de corrosion) à des mesures locales telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL).

De plus, l'étude du comportement en corrosion d'un câble, détaillée dans le Chapitre III, a clairement mis en évidence le rôle non négligeable de la configuration de l'électrode de travail choisie sur la détermination des processus électrochimiques mis en jeu au potentiel de corrosion, en raison de la facilité qu'aura ou pas l'électrolyte pour pénétrer au sein des cavités du câble. C'est pourquoi, pour l'assemblage Al/Cu, les surfaces exposées à l'électrolyte correspondent à des sections transverses de l'assemblage, dans lesquelles l'électrolyte pénètre facilement au sein des cavités potentiellement présentes sur la partie Al.

Les essais électrochimiques précédents ont été réalisés soit dans une solution de chlorure de sodium ($\text{NaCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), soit dans une solution mixte de sulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) et de chlorure de sodium ($\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). En SIEL, afin d'accéder au courant local, la résolution spatiale optimale est obtenue pour une conductivité de $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, ce qui nous a conduits à choisir comme électrolyte une solution de chlorure de sodium concentrée à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ préparée avec de l'eau permutée.

Les résultats obtenus pour l'assemblage Al/Cu dans ce milieu sont présentés en commençant par une approche globale du comportement en corrosion de l'assemblage via des premiers essais de caractérisation électrochimique, suivie par une description des phénomènes de corrosion, puis une caractérisation à une échelle plus fine à l'aide de cartographies d'admittance et de spectres d'impédance locaux tracés après différents temps d'immersion.

a. Comportement en corrosion global de l'assemblage

• Présentation des électrodes de travail

Comme cela a été évoqué précédemment, le choix d'étudier une section transverse d'un assemblage a été fait afin d'identifier l'influence de l'électrolyte au sein des cavités du câble sur les phénomènes de couplage galvanique lorsque le câble est assemblé au cuivre. Compte-tenu de la structure des assemblages présentée dans la partie 2 de ce chapitre, deux couples sont à considérer :

- Le cuivre et le câble « sans cavité », c'est-à-dire une pièce massive en alliage AA1370 formée par la soudure de 50 fils fins. L'interface entre le cuivre et l'aluminium est donc parfaitement jointive.
- Le cuivre et le câble « avec cavités ». Effectivement lorsque l'on s'éloigne de la zone effective de soudage, le câble en Al et la plaque en Cu sont toujours en contact mais des cavités sont présentes entre les fils du câble et également entre la plaque en cuivre et le câble.

Les électrodes de travail qui permettront de caractériser le comportement en corrosion du couple « partie Al sans cavité/partie Cu » et du couple « partie Al avec cavités/partie Cu » sont réalisées, respectivement, à partir d'une section transverse de l'assemblage en cœur de soudure (Figure IV - 25a) et d'une section transverse de l'assemblage éloignée du cœur de soudure afin d'avoir un pourcentage de cavités dans la partie Al équivalent à celui d'un câble non assemblé (Figure IV - 25b). Les sections transverses ont été enrobées dans une résine à froid afin d'être polies avant chaque essai électrochimique. Toutes les précautions nécessaires ont été prises pour que les cavités présentes entre les fils du câble ne soient pas modifiées.

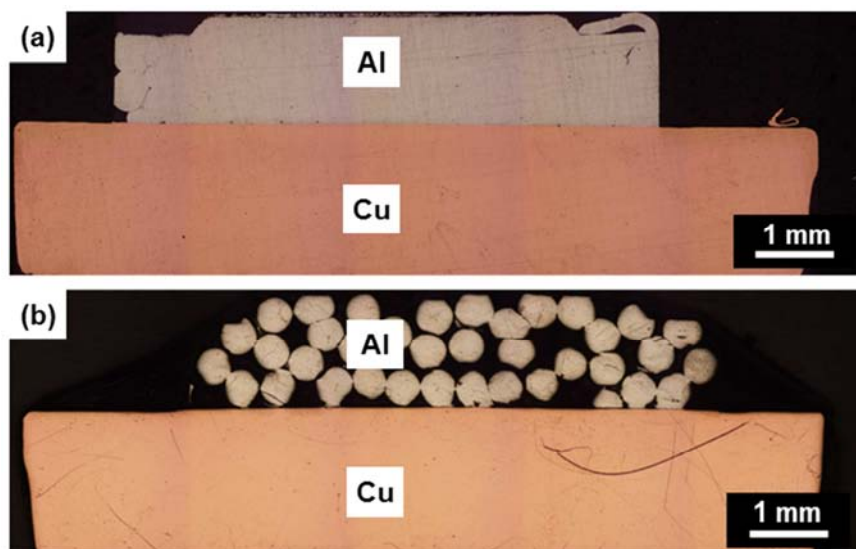


Figure IV - 25. Observations en microscopie optique des deux échantillons : (a) assemblage sans cavité et (b) assemblage avec cavités.

- Mise en évidence de l'influence de la pénétration de l'électrolyte dans les cavités sur le comportement en corrosion global de l'assemblage

Tout comme pour les milieux utilisés lors de l'étude du couplage galvanique Al/Cu décrite dans le précédent paragraphe, une approche théorique du couplage galvanique des éléments des couples considérés a été réalisée dans le milieu choisi pour les mesures de SIEL.

La Figure IV - 26 présente ainsi la superposition des courbes de polarisation du fil prélevé dans le câble, du câble et du cuivre obtenues après 1 heure d'immersion dans la solution $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Quel que soit l'échantillon, l'allure générale des courbes est similaire à celle des courbes obtenues dans le milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Ainsi, pour les échantillons en alliage AA1370 (fil et câble), les courbes courant-tension en milieu $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, sont caractérisées par un plateau de passivité suivi d'une forte augmentation des densités de courant associées à la corrosion par piqûre de l'alliage, ce qui a été confirmé par l'observation au microscope optique des échantillons après une polarisation anodique. De même qu'en milieu chloruré et sulfaté, les densités de courant de passivité sont plus grandes, le plateau de passivité plus court, et le potentiel de piqûre plus négatif pour le câble que pour le fil ce qui traduit une plus faible résistance à la corrosion du câble par rapport au fil. Dans la solution $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, l'apparition de la corrosion par piqûre est observée à un potentiel de 10 mV/ECS pour le fil et de -500 mV/ECS pour le câble.

De plus, le potentiel de corrosion du cuivre est plus positif (200 mV/ECS) que celui du fil en alliage AA1370 (-700 mV/ECS) et que celui du câble en alliage AA1370 (-850 mV/ECS), montrant comme attendu que, au sein de l'assemblage Al/Cu, le cuivre jouera le rôle de cathode et que les échantillons en alliage AA1370 seront l'anode. Cette différence de 900 à 1050 mV entre les potentiels de corrosion du cuivre et des échantillons en alliage AA1370 confirme ainsi les problématiques de couplage galvanique évoquées précédemment. Les mêmes considérations que celles décrites précédemment peuvent être appliquées pour décrire la corrosion des systèmes bimétalliques que constituent les deux sections transverses de l'assemblage considérées ici.

En considérant les branches anodiques des échantillons en alliage AA1370 et la branche cathodique du cuivre, le potentiel de couplage des couples « fil Al/Cu » et « câble Al/Cu » dans ce milieu, qui pourrait être mesuré dans le cas d'un couplage entre les deux métaux, en supposant leurs surfaces équivalentes, devrait être d'environ -400 mV/ECS pour le couple « fil Al/Cu », et de -500 mV/ECS pour le couple « câble Al/Cu ». Dans notre cas, il est intéressant de noter que, pour les assemblages étudiés ici, le rapport $\frac{S_{\text{Cu}}}{S_{\text{Al}}}$ (S_{Cu} et S_{Al} sont les surfaces exposées à l'électrolyte dans l'assemblage qui correspondent respectivement au cuivre et à l'aluminium) est beaucoup plus grand que 1. Ainsi, le potentiel de couplage « câble Al/Cu » réel doit être

décalé vers des valeurs plus positives que celles estimées d'après la Figure IV - 26 (pour laquelle les surfaces Al et Cu sont identiques).

De plus, en considérant donc l'intersection des branches cathodique du cuivre et anodique de l'aluminium (Figure IV - 26), il apparaît clairement que, lors du couplage entre le câble en alliage AA1370 et le cuivre pur dans la solution NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$, quel que soit le rapport $\frac{S_{Cu}}{S_{Al}}$, le potentiel de de couplage sera situé dans le domaine de corrosion par piqûre du câble, tandis que pour le couple « fil Al/Cu », il devrait être situé dans le domaine de passivité du fil. Cela signifie que, dans le cas d'un couplage Al/Cu, la présence de cavités sur la partie Al du couple devrait induire un endommagement en corrosion plus sévère de la partie Al que dans le cas où la partie Al du couple ne présente aucune cavité. Ces résultats semblent donc suggérer l'existence de différences en termes de comportement en corrosion entre les deux types d'assemblage considérés pour cette étude : assemblages avec et sans cavité. Cela irait dans le sens des résultats obtenus lors des essais de couplage galvanique entre fil et cuivre d'une part, et câble et cuivre d'autre part.

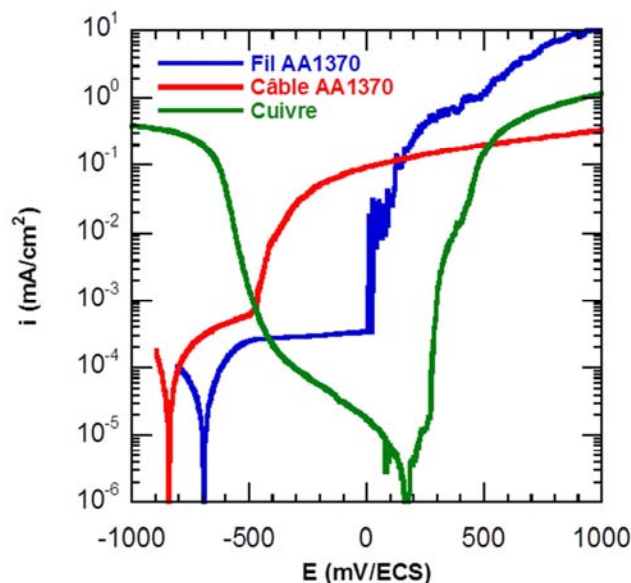
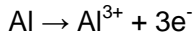


Figure IV - 26. Superposition des courbes de polarisation du Fil AA1370, du Câble AA1370 et du cuivre obtenues après 1 heure d'immersion dans la solution NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$.

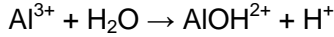
Afin de confirmer le couplage galvanique entre les deux matériaux assemblés, un gel de visualisation (H.S. Isaacs, 2000) a été utilisé sur l'assemblage. Ce gel a été préparé en ajoutant 3 grammes de gélifiant Agar-Agar sous forme de poudre à une solution de NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$. L'ensemble a été chauffé à 80°C pour faciliter la dissolution de la poudre. Un indicateur de pH dit universel a été ajouté au mélange. Ce gel a été appliqué pendant 3 heures sur des sections transverses d'assemblages préalablement polies. Les échantillons ont ensuite été observés et photographiés.

La Figure IV - 27 présente les résultats de ces essais après 3 heures d'exposition des échantillons au gel de visualisation. La photographie de la Figure IV - 27a illustre l'aspect du gel révélateur sur un assemblage sans cavité alors que la Figure IV - 27b concerne un assemblage avec cavités. Malgré la difficulté à distinguer des couleurs du fait de la petite taille des échantillons, il a été possible d'observer des différences de coloration : une coloration jaune/orange sur l'aluminium et une coloration verte sur la partie cuivre. D'après l'échelle de coloration du pH universel, les zones apparaissant en jaune/orange et celles en vert correspondent respectivement aux régions présentant un pH acide et un pH basique. Le caractère acide résulte de la dissolution de l'aluminium suivant les réactions données par l'Equations IV- 1 et l'Equations IV- 2. Ainsi, ces régions au pH acide correspondent aux régions ayant un comportement anodique. Le caractère basique du pH des zones de couleur verte

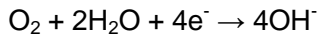
résulte de la réaction de réduction de l'oxygène (Equations IV- 3). Ces régions ont donc un comportement cathodique.



Equations IV- 1



Equations IV- 2



Equations IV- 3

La Figure IV - 27 confirme donc que les différentes zones de l'assemblage ont des comportements électrochimiques différents : comme dit précédemment, la partie Al constitue la zone anodique de l'assemblage alors que le cuivre constitue la zone cathodique. Il est donc logique d'observer, après des essais d'immersion un endommagement en corrosion du couple Al/Cu localisé sur l'aluminium.

Il est également possible d'apercevoir sur la Figure IV - 27a un liseré de couleur bleue au niveau de l'interface Al/Cu, traduisant une augmentation locale du pH à cet endroit précis. Ainsi, les phénomènes de corrosion se produisant à l'interface Al/Cu induiraient une alcalinisation locale. Ceci étant dit, ce type d'essais ne permet pas de faire de distinction entre les deux types d'assemblage.

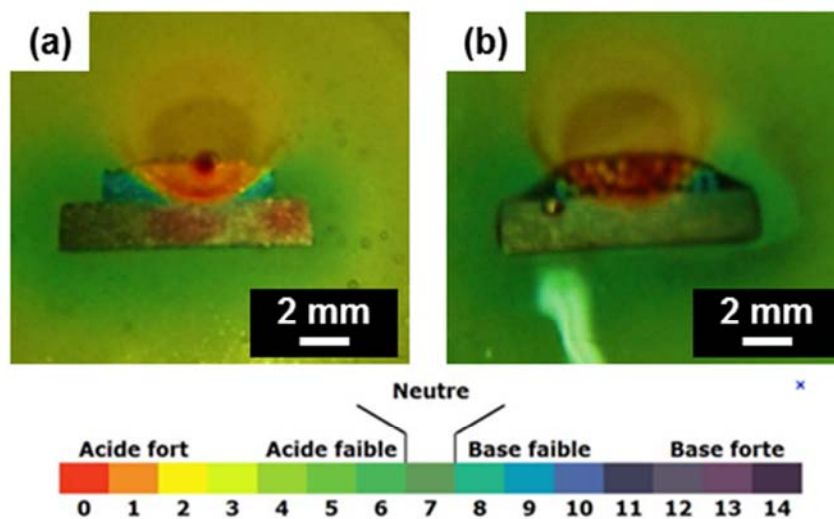


Figure IV - 27. Gel de visualisation – photographie des échantillons lors de l'essai sur une coupe transverse d'un assemblage (a) sans et (b) avec cavités.

Par conséquent, afin de confirmer l'influence de la pénétration de l'électrolyte dans les cavités sur le comportement en corrosion de l'assemblage, des mesures de potentiel de corrosion ont été réalisées au cours du temps d'immersion sur les deux électrodes de travail considérées : assemblage sans cavité et assemblage avec cavités (Figure IV - 28). Comme attendu pour ce qui concerne la valeur du potentiel de corrosion du couple Al/Cu, le potentiel de corrosion de l'assemblage (≈ -500 mV/ECS) est bien compris entre le potentiel de corrosion de l'aluminium (≈ -800 mV/ECS) et celui du cuivre (≈ 200 mV/ECS), toutes les valeurs de potentiel étant mesurées après 3 heures d'immersion dans la solution $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

De plus, lorsque l'on étudie l'évolution du potentiel de corrosion des deux assemblages (avec et sans cavité) au cours du temps d'immersion (Figure IV - 28), on montre qu'après 24 heures d'immersion, les potentiels de corrosion des deux systèmes considérés évoluent différemment. Effectivement, le potentiel de corrosion de l'assemblage sans cavité se stabilise

3. Comportement en corrosion de l'assemblage

autour de -600 mV/ECS, tandis que celui de l'assemblage avec cavités diminue fortement au cours du temps. Après 168 heures d'immersion, le potentiel de corrosion de l'assemblage avec cavités atteint alors une valeur de -770 mV/ECS. Ces résultats confirment une fois de plus que la présence de cavités dans la partie Al influence les processus de corrosion de l'assemblage Al/Cu.

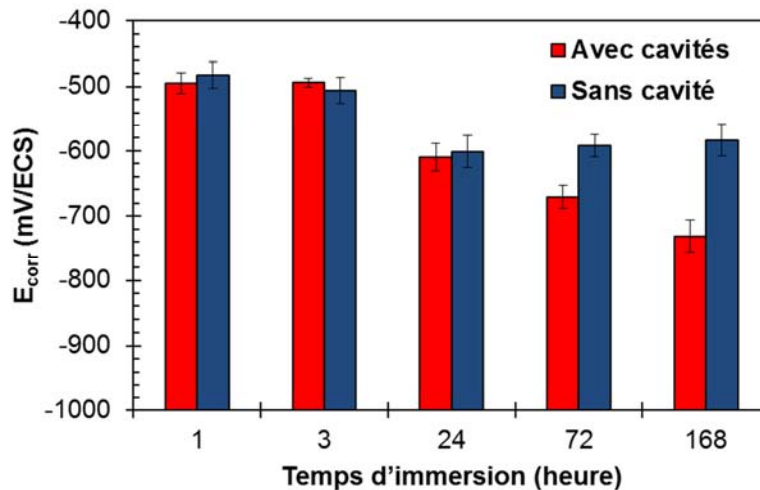


Figure IV - 28. Potentiels de corrosion après différents temps d'immersion dans la solution NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ pour des assemblages avec et sans cavité.

b. Observation de l'endommagement en corrosion

- Après 24 heures d'immersion

L'interface Al/Cu de l'assemblage sans cavité a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) après 24 heures d'immersion en milieu sulfate 10^{-3} mol.L $^{-1}$ afin de caractériser les phénomènes de corrosion propres à l'interface entre les deux métaux. La micrographie MEB présentée sur la Figure IV - 29b est un agrandissement de celle présentée sur la Figure IV - 29a ; elle a été obtenue en inclinant l'échantillon de 70° par rapport au faisceau d'électrons. Cela permet de faire ressortir la topographie de l'interface Al/Cu. Sur ces micrographies, la zone sombre correspond à l'aluminium AA1370, et la zone claire au cuivre pur.

Le changement majeur par rapport aux observations réalisées avant immersion est l'apparition d'une crevasse à l'interface entre l'aluminium et le cuivre. Cette crevasse semble assez profonde et est observée tout le long de l'interface Al/Cu. La pente observée sur l'aluminium au voisinage immédiat de l'interface Al/Cu laisse penser que la crevasse a été formée suite à la dissolution de l'aluminium proche de l'interface. Ces résultats sont en accord avec l'alcalinisation observée à l'interface Al/Cu lors des essais réalisés avec le gel de visualisation. Effectivement, suite à la réduction de l'oxygène sur le cuivre, il y a une augmentation du pH à l'interface Al/Cu qui favorise la dissolution de l'aluminium et génère par là-même la formation de la crevasse observée au microscope.

De plus, compte tenu des observations faites pour ce qui concerne la microstructure de l'assemblage et de la relation « paramètres microstructuraux/résistance à la corrosion » établie dans le Chapitre II qui met en évidence une diminution de la résistance à la corrosion liée à une microstructure de grains ultrafins, la présence d'une microstructure composée de petits grains recristallisés dans la partie Al proche de l'interface Al/Cu peut également contribuer à expliquer la corrosion plus importante de l'aluminium dans cette zone.

Ainsi, il est possible d'envisager que la dissolution de l'aluminium à l'interface Al/Cu dans le cas d'un assemblage sans cavité soit due à un effet combiné entre les évolutions de microstructure et l'augmentation de pH au niveau de l'interface.

La Figure IV - 29b donne une information complémentaire intéressante. La partie cuivre forme une corniche au niveau de l'interface. L'attaque du cuivre semble donc se faire non pas sur

la partie plane de cuivre, mais sur sa paroi verticale, accessible depuis la crevasse évoquant un processus de corrosion caverneuse du cuivre. Ainsi la formation de la crevasse semble créer un milieu confiné conduisant à la corrosion caverneuse du cuivre.

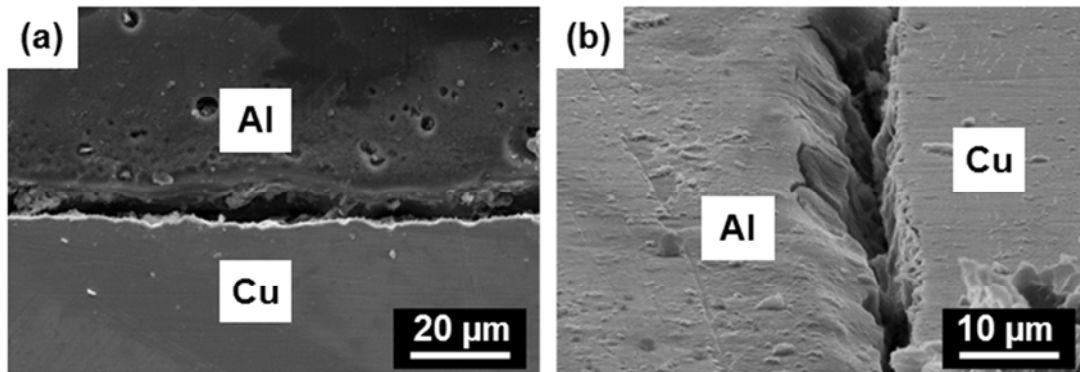


Figure IV - 29. Micrographies MEB de l'interface Al/Cu pour un assemblage sans cavité après 24 heures d'exposition au milieu $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. L'échantillon est incliné à 70° .

Pour ce qui concerne l'assemblage avec cavité, l'interface Al/Cu est, dès le début, non jointive ; aussi, après 24 heures d'immersion en milieu $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, aucune observation particulière n'est à mentionner.

- Après 168 heures d'immersion

Les observations au microscope optique (MO) des échantillons immergés durant 168 heures dans la solution $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, puis séchés, sont présentées sur les Figure IV - 30c et d. Les échantillons ont ensuite été immergés durant 2 à 5 minutes dans une solution acide H_3PO_4 afin d'enlever les produits de corrosion, puis observés au MO (Figure IV - 30e et f). Pour rappel, les images présentées sur les Figure IV - 30a et b ont été prises avant l'immersion des échantillons.

En accord avec le rôle de cathode joué par le cuivre et le rôle d'anode joué par l'aluminium au sein du couple Al/Cu, un endommagement en corrosion sévère est observé sur la partie Al de l'électrode qui se traduit par la dissolution de la matrice autour des intermétalliques, et l'apparition de piqûres entourées de filaments de corrosion (Figure IV - 30c et d). Ces phénomènes de corrosion sont également visibles sur les agrandissements des micrographies prises sur la partie aluminium et présentées sur la Figure IV - 30e et la Figure IV - 30f. Cet endommagement est similaire pour les deux assemblages ; toutefois, il semblerait que, pour l'assemblage avec cavités, l'endommagement soit plus sévère avec des fils qui sont très fortement corrodés.

De plus, l'un des effets importants du couplage Al/Cu au cours du temps d'immersion est l'apparition d'une couche compacte formée par l'accumulation de produits de corrosion. Cette couche est clairement visible sur la Figure IV - 30c, correspondant à un assemblage sans cavité : elle apparaît en noir et reste localisée sur l'interface Al/Cu. Pour un assemblage avec cavités (Figure IV - 30d), cette couche de produits de corrosion semble être moins compacte et est répartie sur toute la partie Al de l'assemblage. De plus, lorsque les produits de corrosion accumulés ont été supprimés en immergeant les échantillons dans une solution acide H_3PO_4 , la crevasse observée précédemment par MEB est clairement visible à l'interface Al/Cu pour un échantillon sans cavité (Figure IV - 30e).

3. Comportement en corrosion de l'assemblage

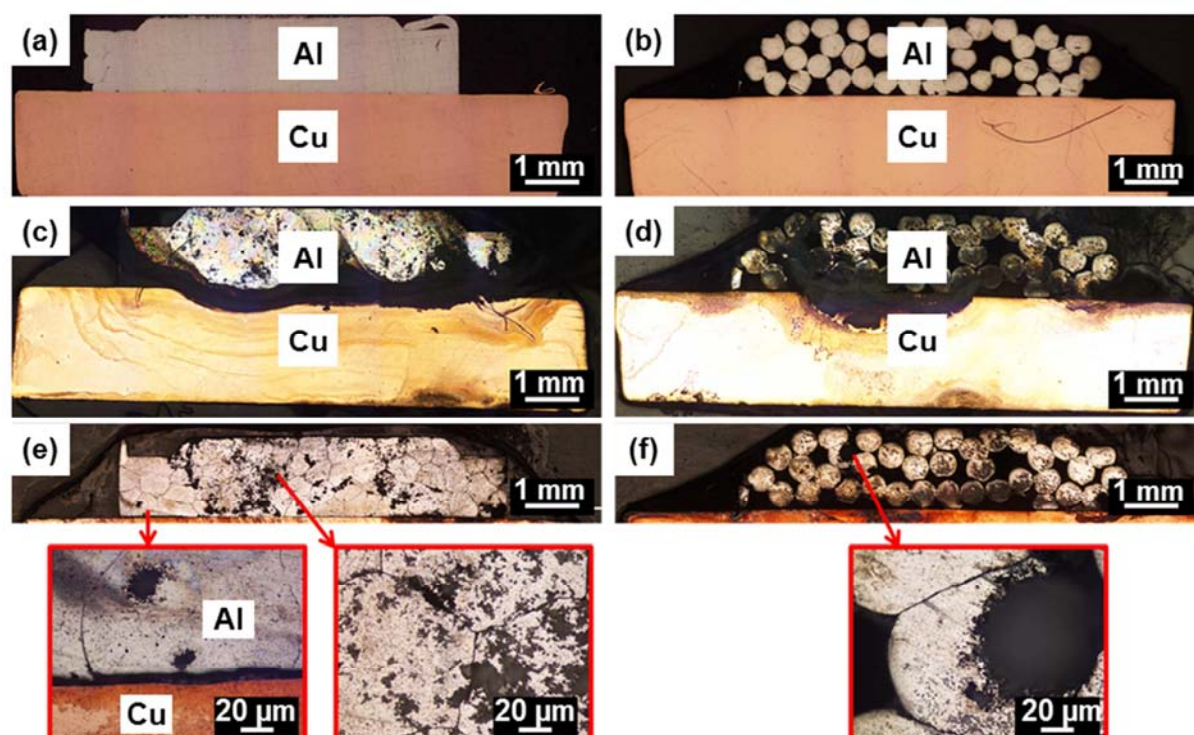


Figure IV - 30. Observations MO des assemblages avec et sans cavités (a, b) avant immersion, (c, d) avant et (e, f) après nettoyage à l'acide H_3PO_4 après les 168 heures d'immersion dans la solution $NaCl\ 10^{-3} mol.L^{-1}$.

Dans le cas d'un assemblage sans cavité, l'accumulation de produits de corrosion à l'interface Al/Cu pourrait fortement influencer les processus de corrosion dans cette zone, et rendre encore plus complexe l'interprétation des mécanismes de corrosion entre les deux systèmes. Les micrographies obtenues en microscopie optique et électronique amènent donc de nouvelles questions concernant les mécanismes de corrosion des assemblages Al/Cu. Des mesures de SIEL ont donc été réalisées pour essayer d'y répondre.

c. Cartographies d'admittance locale

La réalisation de cartographies d'admittance après 24 heures d'immersion sur les deux assemblages a permis de mettre en évidence la réactivité des différentes parties de chaque couple. Ces cartographies ont été tracées à une fréquence de 10 Hz. Après 24 heures d'immersion (Figure IV - 31a et b), les cartographies indiquent que la réactivité est beaucoup plus importante sur la partie Al que sur la zone Cu. Effectivement, les valeurs d'admittance sont plus élevées sur la partie Al, traduisant une plus faible résistance à la corrosion, ce qui est dû au couplage galvanique entre l'aluminium et le cuivre où l'aluminium joue le rôle de l'anode du couple Al/Cu. De plus, les valeurs hétérogènes de l'admittance observées sur la partie Al sont en accord avec les phénomènes de corrosion par piqûres observés précédemment.

Par ailleurs, il est intéressant d'observer que, pour un assemblage avec cavités (Figure IV - 31b), les zones sur la partie Al correspondant à une admittance plus élevée sont plus étendues que dans le cas d'un assemblage sans cavité (Figure IV - 31a).

Cependant, de manière générale, la comparaison entre les Figure IV - 31a et b ne montre aucune différence significative entre les deux types d'assemblage, ce qui était attendu compte-tenu des résultats des mesures de potentiel de corrosion (Figure IV - 28).

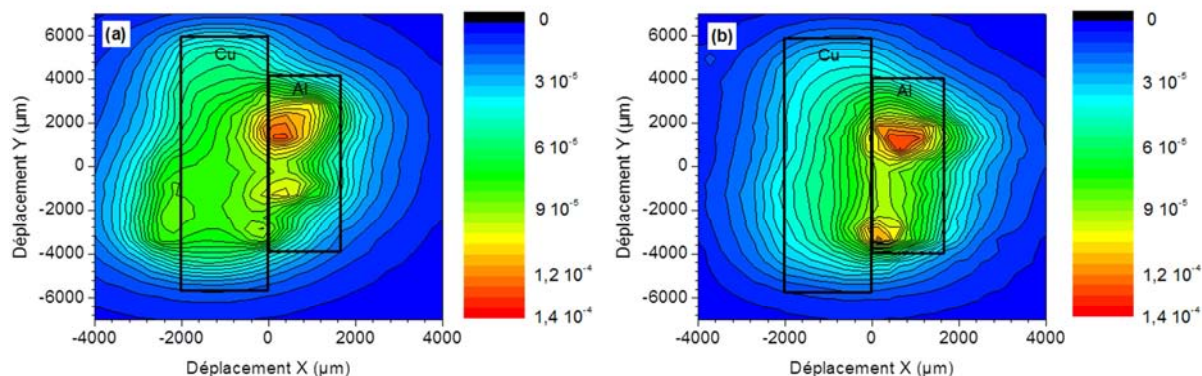


Figure IV - 31. Cartographies d'admittance réalisées en milieu chloruré ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) pour un assemblage (a) sans et (b) avec cavités respectivement après 24 heures d'immersion.

d. Mesures d'impédance électrochimique locale

- Mesures au cours du temps d'immersion

Les mesures de SIEL ont été réalisées après 24 heures et 168 heures d'immersion en milieu chloruré ($\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Pour chaque temps d'immersion, les spectres de SIEL ont été tracés en déplaçant la bi-électrode suivant un axe perpendiculaire à l'interface Al/Cu, allant de l'extrémité de la partie Cu jusqu'à l'extrémité de la partie Al, avec un pas de 500 μm . La Figure IV - 32 et la Figure IV - 33 présentent quelques exemples de diagrammes locaux obtenus après 24 heures et 168 heures d'immersion respectivement pour un assemblage sans cavité et un assemblage avec cavités.

Tout d'abord on note que les valeurs d'impédance sur la partie Al pour l'assemblage avec cavités sont plus élevées que celles des diagrammes obtenus pour l'assemblage sans cavité. Cette différence peut s'expliquer par la surface active étudiée. En effet, dans le cas de l'assemblage avec cavités, la surface analysée prend en compte le câble en Al mais aussi les cavités. Ainsi, l'impédance mesurée serait plus petite si toute la surface était en Al. Les valeurs de l'impédance pour l'assemblage avec cavités devraient être corrigées pour être comparées avec celles de l'assemblage sans cavité. L'évaluation de la « surface active » n'est pas aisée et pour cette raison les valeurs n'ont pas été corrigées.

De plus, nous avons remarqué que de nombreuses perturbations en basse fréquence ont imposé de limiter le domaine de fréquences à 1 Hz. Ces perturbations peuvent être liées à une amplitude de perturbation trop basse ainsi qu'à une forte réactivité de l'échantillon. L'autre point à noter est la présence dans le domaine des hautes fréquences d'une boucle inductive, que nous avons attribuée à l'impédance ohmique en accord avec la littérature (C. Blanc, 2010). Les évolutions de l'impédance ohmique en fonction de la position de la sonde n'ont pas été approfondies dans ces travaux, étant, entre autres, influencées par la complexité des systèmes étudiés. On retiendra néanmoins une diminution de la boucle inductive au cours du temps d'immersion. Ces modifications de l'impédance ohmique peuvent être liées à des modifications de la répartition du champ de potentiel au cours du temps, notamment au niveau de l'interface Al/Cu et peuvent mettre en évidence une évolution du mécanisme réactionnel à l'interface Al/Cu.

Pour toutes ces raisons, afin de simplifier l'interprétation des diagrammes d'impédance tracés pour les deux types d'assemblage après 24 heures et 168 heures d'immersion, les spectres en coordonnées de Nyquist, représentés sur la Figure IV - 32 et la Figure IV - 33, ont été tracés sur un domaine de fréquence compris entre 1 kHz et 1 Hz.

Les mesures réalisées sur les deux types d'assemblage (avec et sans cavités) après 24 heures d'immersion (Figure IV - 32a et Figure IV - 33a) mettent en évidence des valeurs d'impédance plus élevées sur la partie Cu que sur la partie Al. Ces différences confirment les réactivités différentes des deux matériaux. Ces résultats sont en accord avec le fait que

3. Comportement en corrosion de l'assemblage

l'aluminium est polarisé anodiquement lorsqu'il est couplé au cuivre tandis que le cuivre est polarisé cathodiquement. En effet, après 24 heures d'immersion, il a été montré que l'aluminium subit une corrosion importante par piquûre (Figure IV - 30). Les diagrammes réalisés sur la partie Cu de l'assemblage avec cavités sont modifiés dans le domaine des basses fréquences par rapport à ceux obtenus sur la partie Cu de l'assemblage sans cavité : l'allure générale de ces diagrammes suggère un processus contrôlé par la diffusion, en accord avec la réaction cathodique de réduction de l'oxygène à la surface du cuivre. Après 168 heures d'immersion, l'allure des diagrammes d'impédance montre un contrôle diffusionnel qui est de plus en plus marqué pour l'assemblage avec cavités (Figure IV - 33b), et qui peut également être observé pour l'assemblage sans cavité (Figure IV - 32b).

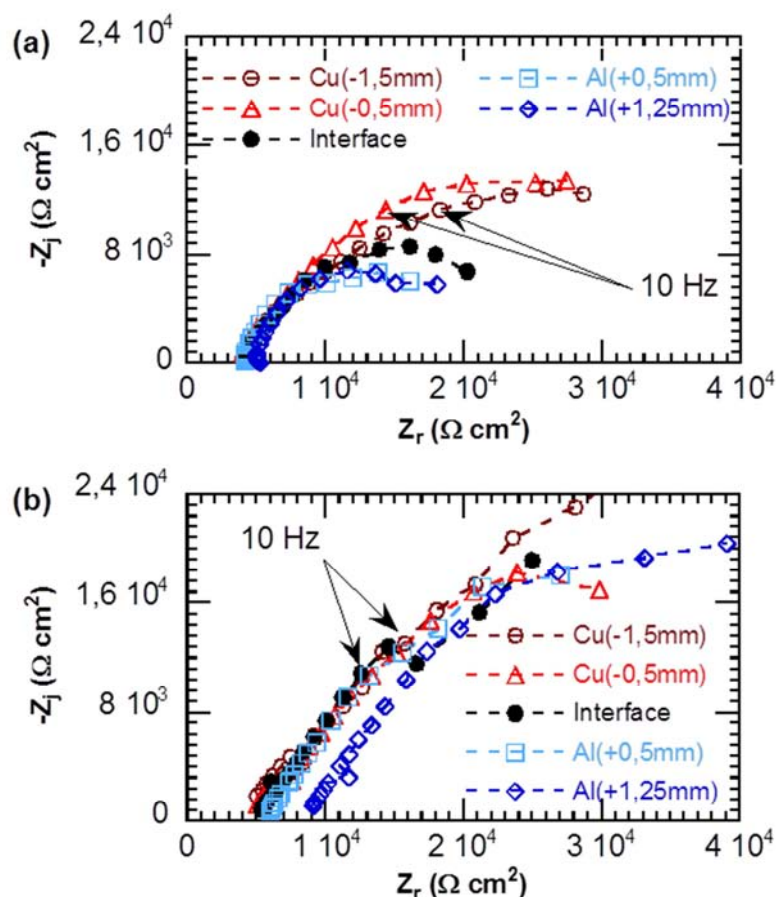


Figure IV - 32. Diagrammes d'impédance locale réalisés le long d'un assemblage sans cavité après (a) 24 heures et (b) 168 heures d'immersion en milieu chloruré ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

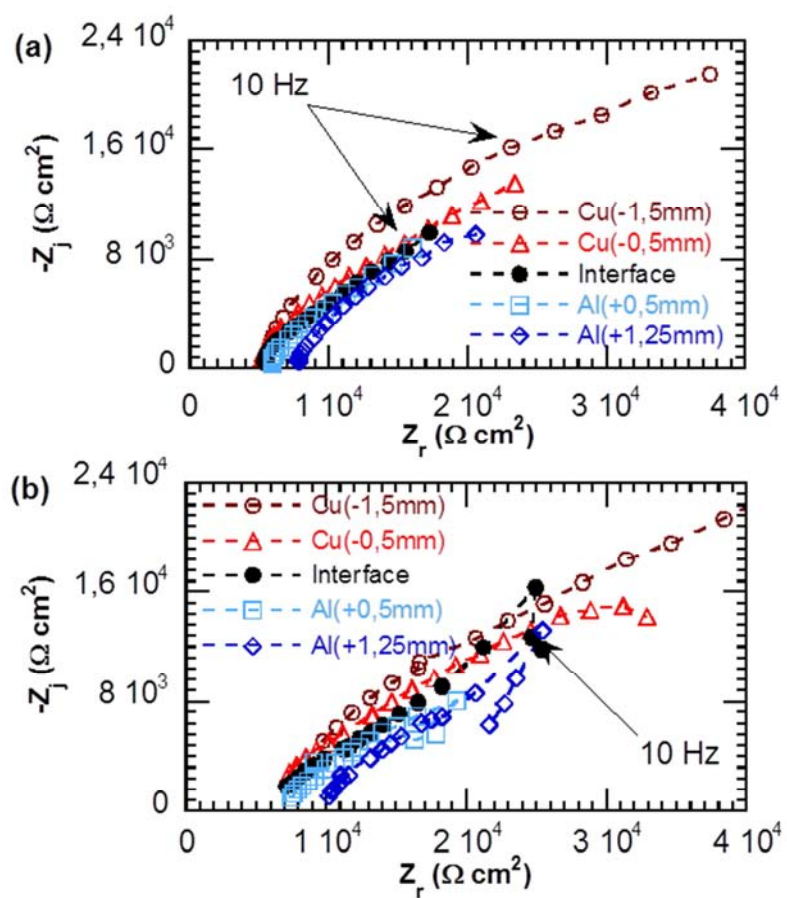


Figure IV - 33. Diagrammes d'impédance locale réalisés le long d'un assemblage avec cavités après (a) 24 heures et (b) 168 heures d'immersion en milieu chloruré ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

- Evolution des paramètres électrochimiques caractéristiques en fonction de la position de la bi-électrode

Pour analyser quantitativement les diagrammes locaux, trois paramètres ont été extraits : les paramètres du CPE (α et Q) et la valeur du module de l'impédance à 1 Hz. La Figure IV - 34 montre la variation de ces paramètres en fonction de la position de la bi-électrode.

Tout d'abord, il est intéressant de remarquer que, quels que soient le type d'assemblage et le temps d'immersion, les valeurs de $|Z|_{1\text{Hz}}$ obtenues sur la partie Cu sont toujours plus élevées que celles mesurées sur la partie Al, confirmant ainsi la différence de réactivité entre les deux métaux lorsqu'ils sont couplés (Figure IV - 34a et d). De plus, sur la partie Cu, l'impédance dans le domaine des basses fréquences rend compte du processus diffusionnel, comme discuté précédemment, lié à la réaction de réduction de l'oxygène sur le cuivre qui est favorisée dans le cas du couplage Al/Cu. Ces résultats sont ainsi en accord avec l'étude du couplage galvanique Al/Cu détaillée dans le paragraphe « 3.1. Mise en évidence du couplage galvanique Al/Cu ». De plus, quel que soit le type d'assemblage, les évolutions de $|Z|_{1\text{Hz}}$ au cours du temps d'immersion sont en accord avec les évolutions du couplage galvanique mis en évidence par le suivi du potentiel de corrosion des assemblages au cours du temps d'immersion (Figure IV - 28). L'augmentation des valeurs de $|Z|_{1\text{Hz}}$ entre 24 heures et 168 heures d'immersion traduisent une amplification du couplage galvanique. Cette évolution est en accord avec le décalage des valeurs de potentiel de corrosion des assemblages vers des valeurs de plus en plus négatives observé à partir de 24 heures d'immersion jusqu'à 168 heures d'immersion (Figure IV - 28), ce qui traduit une polarisation cathodique de plus en plus forte pour le cuivre. Enfin, quand le temps d'immersion augmente, en accord avec les différences d'évolution des potentiels de corrosion entre les deux assemblages, l'écart entre les valeurs de $|Z|_{1\text{Hz}}$ prises sur la partie Cu et celles sur la partie Al, est encore plus marqué dans le cas d'un assemblage avec cavités.

Après 168 heures d'immersion, les valeurs de $|Z|_{1\text{Hz}}$ sur la partie Al de l'assemblage avec cavités, deviennent inférieures à celles obtenues sur la partie Al de l'assemblage sans cavité. Cela s'explique en considérant la progression des processus électrochimiques en milieu confiné mise en évidence dans le Chapitre III sur les mesures d'impédance effectuées au cours du temps pour le câble : l'effet du couplage galvanique s'accroît alors au cours du temps pour un assemblage avec cavités.

L'analyse de l'évolution des paramètres CPE (α , Q) a permis de confirmer ces résultats. Effectivement, les différences de réactivité entre le cuivre et l'aluminium, et entre les deux assemblages, sont confirmées par les évolutions de α et Q au cours du temps d'immersion.

Ainsi, après 24 heures d'immersion, une forte réactivité au niveau de l'interface Al/Cu est mise en évidence par la diminution du paramètre α , associée à une augmentation de Q dans la zone où les images MEB présentées précédemment indiquaient la présence d'une crevasse sur la partie Al (Figure IV - 29). Cette évolution est plus marquée pour un assemblage avec cavités en accord avec une résistance à la corrosion plus faible de l'aluminium liée à une pénétration de l'électrolyte dans les cavités.

Après 168 heures d'immersion, les valeurs des paramètres α et Q confirment l'amplification des effets du couplage galvanique. En effet, entre 24 heures et 168 heures d'immersion, les valeurs de α ont fortement diminué ce qui traduit à la fois l'amplification des processus diffusionnels sur la partie Cu et la plus forte corrosion de la partie Al. De plus, on relève, après 168 heures d'immersion, des valeurs de α plus faibles sur la partie Cu comme sur la partie Al pour l'assemblage avec cavités par rapport à un assemblage sans cavité ; cela peut être associé à la plus forte augmentation des valeurs de Q à l'interface Al/Cu observée pour l'assemblage avec cavités, par rapport à un assemblage sans cavité. Ces résultats sont en accord avec le fait que le confinement de l'électrolyte accentue l'effet de couplage galvanique au cours du temps d'immersion.

Ainsi, les mesures SIEL confirment que le comportement en corrosion d'un assemblage entre un câble en alliage d'aluminium AA1370 et une pièce de connectique en cuivre pur s'explique à la fois par les processus de couplage galvanique Al/Cu, qui favorisent la corrosion de la partie Al au profit de la partie Cu de l'assemblage, et également par la pénétration de l'électrolyte dans les cavités présentes sur la partie Al dans certaines zones de l'assemblage, qui accélère la corrosion de l'aluminium en créant un milieu confiné sur la partie Al au cours du temps d'immersion, et par conséquent qui accentue les effets de couplage galvanique.

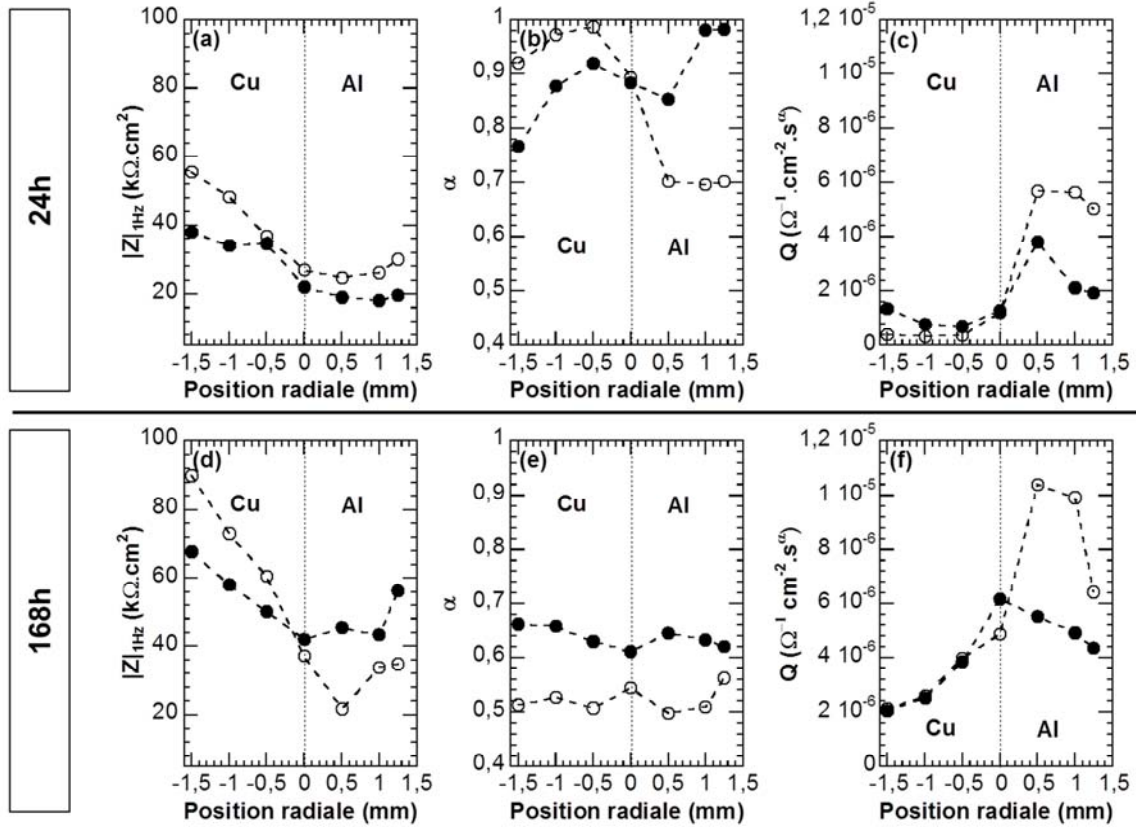


Figure IV - 34. Valeurs de l'impédance à 1 Hz et des paramètres Q et α après (a, b, c) 24 heures et (d, e, f) 168 heures d'immersion dans le milieu chloruré ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) pour les deux types d'assemblages : (○) avec et (●) sans cavités.

3. Comportement en corrosion de l'assemblage

4 CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE IV

Ce chapitre a eu pour principal objectif de présenter une étude complète du comportement en corrosion d'un assemblage entre un câble en alliage d'aluminium AA1370 et une pièce de connectique en cuivre pur, en s'appuyant sur l'ensemble des résultats obtenus dans les chapitres antérieurs et des travaux recensés dans la littérature.

Dans un premier temps, une description détaillée et approfondie des connexions « câble Al/Cu » a été présentée, afin d'identifier d'une part la structure complexe de cet assemblage, et d'autre part de caractériser les évolutions de microstructure et de propriétés mécaniques des deux métaux au cours de leur assemblage par soudure ultrasons. Les résultats obtenus montrent que le procédé d'assemblage ne semble pas modifier de manière significative la microstructure et les propriétés mécaniques des deux métaux. Cependant, le système obtenu est caractérisé par une structure très hétérogène en termes de cavités dans le câble. Cette première partie a donc permis d'identifier deux configurations modèles possibles pour l'étude du comportement en corrosion de l'assemblage : un assemblage avec cavités et un assemblage sans cavité.

Plusieurs voies ont été suivies pour étudier le comportement en corrosion d'un assemblage Al/Cu. Dans un premier temps, l'influence de la géométrie complexe du câble, à l'origine de la création d'un milieu confiné, sur les phénomènes de couplages galvaniques Al/Cu a été mise en évidence sur la base d'essais de couplage galvanique en mode ZRA. Effectivement, la plus faible résistance à la corrosion de l'aluminium due au confinement de l'électrolyte est à l'origine d'un potentiel de couplage Al/Cu plus négatif.

Puis la durabilité de l'assemblage, en termes de corrosion, a été étudiée sur la base d'essais conventionnels d'immersion et de cyclage en laboratoire complétés par des essais industriels de validation de la tenue en corrosion. Sur la base de ces essais, on se rend compte qu'il faut être très prudent dans la définition des tests d'évaluation de l'endommagement en corrosion des assemblages Al/Cu. Ainsi, même si le phénomène de couplage galvanique Al/Cu joue un rôle primordial pour ce qui concerne la durée de vie des assemblages Al/Cu, des paramètres comme la géométrie des assemblages et les conditions d'exposition influent fortement sur les cinétiques de corrosion observées.

Enfin, afin d'avoir une bonne compréhension des mécanismes de corrosion galvanique au sein de l'assemblage Al/Cu, il a été nécessaire d'utiliser des techniques expérimentales locales, telle que la spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL). Les résultats obtenus mettent en évidence une forte réactivité au niveau de l'interface Al/Cu et également une influence significative du confinement de l'électrolyte sur les effets de couplage galvanique à la fois sur le cuivre et sur l'aluminium. Effectivement, la création d'un milieu confiné dans la partie Al de l'assemblage induit une diminution de la résistance à la corrosion de l'aluminium, ce qui, lorsque l'aluminium est assemblé au cuivre, accentue l'écart de potentiel de corrosion entre les deux métaux, et par conséquent augmente l'agressivité des phénomènes de corrosion galvanique.

Cette étude montre une fois de plus que la géométrie complexe du système joue un rôle primordial dans la compréhension des phénomènes de corrosion d'une connexion électrique d'un câble avec une pièce massive. La compréhension des phénomènes de couplage galvanique Al/Cu doit être accompagnée d'une bonne maîtrise des effets de confinement de solution agressive au sein d'un câble pour anticiper l'endommagement en corrosion des connexions électriques au cours du temps.

REFERENCES

- A -

A51-050 NF Classification des cuivres [Ouvrage].

- C -

C. Blanc M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, S. Wub The origin of the complex character of the Ohmic impedance [Revue]. - [s.l.] : Electrochimica Acta, 2010. - 6313-6321 : Vol. 55.

C. Blanc N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier Galvanic coupling between copper and aluminum in a thin-layer cell [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2010. - 991-995 : Vol. 52.

C. Wagner W. Traud Über die Dewag von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen and Über die Potentialbildung an Mischelektroden [Revue]. - [s.l.] : Zeitschrift fur Elektrochemie and angewandte physikalische Chemie, 1938. - 391-402 : Vol. 44.

- D -

D. Bakavos P.B. Prangnell Mechanisms of joint and microstructure formation in high power ultrasonic spot welding 6111 aluminium automotive sheet [Revue]. - [s.l.] : Materials Science and Engineering, 2010. - 6320-6334 : Vol. A527.

D. Wong L. Swette Aluminum Corrosion in Uninhibited Ethylene Glycol-Water Solutions [Revue]. - [s.l.] : Journal of Electrochemical Society, 1979. - 1 : Vol. 126.

- E -

Evans U.R. Practical problems of corrosio. V. Corrosion and protection at the contacts of dissimilar metals [Revue]. - [s.l.] : J. Soc. Chem. Ind. London, 1938. - 391-402 : Vol. 47.

- G -

G.Baril C. Blanc, M. Keddam, N. Pébère Local Electrochemical Impedance Spectroscopy Applied to the Corrosion Behavior of an AZ91 Magnesium Alloy [Revue]. - [s.l.] : Journal of Electrochemicta Society, 2003. - B488-B493 : Vol. 150.

- H -

H.S. Isaacs G. Adzic, C.S. Jeffcoate Visualizing Corrosion [Revue]. - [s.l.] : Corrosion, 2000. - 971-978 : Vol. 56.

- J -

J.-B. Jorcin C. Blanc, N. Pébère, B. tribollet, V. Vivier Galvanic Coupling Between Pure Copper and Pure Aluminum [Revue]. - [s.l.] : J. Electrochemical Society, 2008. - C46-C51 : Vol. 155.

J.-B. Jorcin M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy [Revue]. - [s.l.] : Electrochemical Acta, 2006. - 1473-1479 : Vol. 51.

- M -

M.G.A. Khedr A.M.S. Lashien Corrosion Behavior of Aluminum in the Presence of Accelerating Metal Cations and Inhibition [Revue]. - [s.l.] : Journal of Electrochemistry Society, 1989. - 4 : Vol. 136.

M.G.A. Khedr A.M.S. Lashien The role of metal cations in the corrosion and corrosion inhibition of aluminum in aqueous solutions [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1992. - 137-151 : Vol. 33.

- P -

P. De Lima-Neto J. P. Farias, L. F. G. Herculano, H. C. De Miranda, Determination of the sensitized zone extension in welded AISI 304 stainless steel using non-destructive electrochemical techniques [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2008. - 1149-1155 : Vol. 50.

Pen C.L. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique et de courants thermostimulés de polymères chargés hydrodiluable pour peinture aéronautique. [Ouvrage]. - Institut National Polytechnique Toulouse : Thèse de doctorat, 2000.

- **S** -

S. Marcelin N. Pébère Synergistic effect between 8-hydroxyquinoline and benzotriazole for the corrosion protection of 2024 aluminium alloy: A local electrochemical impedance approach [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2015. - 66-74 : Vol. 101.

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Figure IV - 1. Schéma de l'échantillon « assemblage » utilisé pour la traction.....	151
Figure IV - 2. Description de l'essai C4S (Renault-Nissan).....	154
Figure IV - 3. Schéma de fonctionnement d'une chaîne de mesure SIEL.....	156
Figure IV - 4. Plaque de Cu utilisée pour les assemblages. Dimensions en mm.	159
Figure IV - 5. Observations au microscope optique du Cu dans le plan TC-TL (a) avant et (b) après attaque métallographique au réactif de Klemm 1.....	160
Figure IV - 6. Photographie d'un assemblage.	161
Figure IV - 7. (a) observations en microscopie optique de différentes coupes transverses de l'assemblage et (b) évolution du pourcentage de cavités le long de l'assemblage.....	162
Figure IV - 8. Observation en microscopie optique d'une lame MET réalisée dans le plan longitudinal de l'assemblage.	163
Figure IV - 9. Observations en microscopie Electronique à Transmission (a) d'un fil prélevé dans le câble avant assemblage, (b) des parties Al et (c) Cu de l'assemblage éloignées de l'interface Al/Cu.	163
Figure IV - 10. Observations en microscopie Electronique à Transmission (a) de l'interface Al/Cu, (b, c) zoom sur la zone perturbée.....	164
Figure IV - 11. Observations en microscopie électronique à transmission de zones proches de l'interface Al/Cu dans (a) la partie Al et (b) la partie Cu de l'assemblage.	165
Figure IV - 12. Données de dureté en fonction de la position sur l'assemblage.....	166
Figure IV - 13. Evolution du potentiel de corrosion au cours du temps pour le cuivre dans les deux milieux considérés.	171
Figure IV - 14. Etat de surface du cuivre observé par microscopie optique après quatre heures d'immersion dans les deux électrolytes : (a) NaCl 0,5 mol.L ⁻¹ et (b) Na ₂ SO ₄ 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ + NaCl 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	171
Figure IV - 15. Courbes de polarisation obtenues pour le cuivre pur dans les deux milieux.....	172
Figure IV - 16. Potentiels de corrosions des matériaux étudiés dans les milieux sélectionnés.....	172
Figure IV - 17. Superposition des courbes de polarisation du câble AA1370 et du cuivre obtenues après 1 heure d'immersion dans (a) la solution NaCl 0,5 mol.L ⁻¹ et (b) la solution mixte Na ₂ SO ₄ 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ + NaCl 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ . Rapport de surface <i>S_{Al}/S_{Cu}</i> égal à 1.....	175
Figure IV - 18. Observations en microscopie optique obtenues après un essai de couplage galvanique d'une durée de 2 heures dans le milieu NaCl 0,5 mol.L ⁻¹ pour les couples (a, b) Fil AA1370/Cu et (c, d) Câble AA1370/Cu.....	178
Figure IV - 19. Observations en microscopie optique obtenues après un essai de couplage galvanique d'une durée de 2 heures dans le milieu Na ₂ SO ₄ 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ + NaCl 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ pour les couples (a, b) Fil AA1370/Cu et (c, d, e) Câble AA1370/Cu.....	179
Figure IV - 20. Photographie d'un assemblage utilisé pour les essais d'immersion conventionnel, de cyclage et pour les essais industriels	181
Figure IV - 21. Observation des échantillons après (a, d) 1 semaine, (b, e) 1 mois et (c, f) 3 mois d'immersion dans les milieux respectifs NaCl 0,5 mol.L ⁻¹ et Na ₂ SO ₄ 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ + NaCl 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	181
Figure IV - 22. Evolution (a) du potentiel de corrosion, (b) de la perte de masse et du pH des échantillons au cours des essais conventionnels d'immersion dans les deux milieux sélectionnés.....	182
Figure IV - 23. Observations des échantillons après 1 semaine et 1 mois pour un essai de cyclage avec une température d'émersion de (a, b) 22°C, et de (c, d) -20°C et (e, f) pour un essai C4S.	183
Figure IV - 24. Evolution (a) du potentiel de corrosion, (b) de la perte de masse et du pH des échantillons au cours des essais de cyclage et d'un essai C4S.	184
Figure IV - 25. Observations en microscopie optique des deux échantillons : (a) assemblage sans cavité et (b) assemblage avec cavités.....	187
Figure IV - 26. Superposition des courbes de polarisation du Fil AA1370, du Câble AA1370 et du cuivre obtenues après 1 heure d'immersion dans la solution NaCl 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ ..	188

Figure IV - 27. Gel de visualisation – photographie des échantillons lors de l'essai sur une coupe transverse d'un assemblage (a) sans et (b) avec cavités.	189
Figure IV - 28. Potentiels de corrosion après différents temps d'immersion dans la solution NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ pour des assemblages avec et sans cavité.	190
Figure IV - 29. Micrographies MEB de l'interface Al/Cu pour un assemblage sans cavité après 24 heures d'exposition au milieu NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$. L'échantillon est incliné à 70°.	191
Figure IV - 30. Observations MO des assemblages avec et sans cavités (a, b) avant immersion, (c,d) avant et (e,f) après nettoyage à l'acide H $_3$ PO $_4$ après les 168 heures d'immersion dans la solution NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$	192
Figure IV - 31. Cartographies d'admittance réalisées en milieu chloruré (10^{-3} mol.L $^{-1}$) pour un assemblage (a) sans et (b) avec cavités respectivement après 24 heures d'immersion.....	193
Figure IV - 32. Diagrammes d'impédance locale réalisés le long d'un assemblage sans cavité après (a) 24 heures et (b) 168 heures d'immersion en milieu chloruré (10^{-3} mol.L $^{-1}$).....	194
Figure IV - 33. Diagrammes d'impédance locale réalisés le long d'un assemblage avec cavités après (a) 24 heures et (b) 168 heures d'immersion en milieu chloruré (10^{-3} mol.L $^{-1}$).....	195
Figure IV - 34. Valeurs de l'impédance à 1 Hz et des paramètres Q et α après (a, b, c) 24 heures et (d, e, f) 168 heures d'immersion dans le milieu chloruré (10^{-3} mol.L $^{-1}$) pour les deux types d'assemblages : (○) avec et (●) sans cavités.....	197
Tableau IV - 1. Paramètres de polissage.	150
Tableau IV - 2. Paramètres d'attaque chimique.	150
Tableau IV - 3. Propriétés des plaques de Cu matricées.	160
Tableau IV - 4. Paramètres de soudage par ultrasons pour les assemblages des câbles 10 mm 2 en AA1370.....	161
Tableau IV - 5. Pourcentage atomique en Al et en Cu des zones indiquées sur la Figure IV - 11a.	165
Tableau IV - 6. Potentiels de corrosion obtenus pour le fil et le câble (AA1370) après 3 heures d'immersion dans le milieu Na $_2$ SO $_4$ 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$	169
Tableau IV - 7. Potentiels de corrosion obtenus pour la partie Al de l'assemblage avec et sans cavité après 3 heures d'immersion dans le milieu Na $_2$ SO $_4$ 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$	170
Tableau IV - 8. Différences des potentiels de corrosion (<i>E_{corrCu} – E_{corrAl}</i>) des éléments des couples Al/Cu dans les milieux considérés.	174
Tableau IV - 9. Potentiels et courants de couplage théoriques calculés pour les deux couples Fil Al/Cu et Câble Al/Cu dans les deux milieux considérés.....	175
Tableau IV - 10. Potentiels de corrosion des éléments des couples Fil Al/Cu et Câble Al/Cu mesurés dans les deux milieux considérés avant et après l'essai de couplage.	177
Tableau IV - 11. Densités de courant de corrosion de l'aluminium non couplé et de couplage théoriques et expérimentales pour les couples Fil Al/Cu et Câble Al/Cu dans les deux milieux considérés.	180
Tableau IV - 12. Force maximale en traction (N) pour l'assemblage.	185

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Au regard des contraintes environnementales, comme la réduction des émissions de gaz à effet de serre, mais également des enjeux économiques du secteur automobile, associés à la hausse du prix du cuivre, les constructeurs du secteur automobile se sont tournés vers d'autres métaux plus légers et plus avantageux en termes de coût de matière première, tels l'aluminium et ses alliages. C'est dans ce contexte que la Société LEONI a décidé de remplacer certains câbles en cuivre par des câbles en aluminium, pour réduire le poids et le coût de ses faisceaux électriques. Conjointement à ces innovations, et face au risque, encouru par ces câbles, d'exposition à des milieux plus ou moins corrosifs au sein d'un véhicule, LEONI a souhaité approfondir ses connaissances sur l'un des modes d'endommagement des faisceaux électriques à considérer, à savoir la corrosion.

De ce fait, l'objectif de ce travail, réalisé dans le cadre d'un programme de développement technologique de la Société LEONI et dirigé par Mme Christine Blanc, était d'apporter des éléments de compréhension pour ce qui concerne le comportement en corrosion de ces nouveaux faisceaux électriques, plus particulièrement d'étudier sur la base d'une approche multi-échelle les phénomènes de corrosion associés aux connexions entre câble en alliage d'aluminium et pièce de connectique en cuivre. En raison du lien significatif entre la microstructure et le comportement en corrosion des alliages d'aluminium mis en évidence dans la littérature, il apparaissait nécessaire de focaliser dans un premier temps les travaux de recherche à l'échelle de la microstructure de l'alliage sélectionné, qui est la nuance AA1370. L'étude présentée dans ce manuscrit a ensuite été réalisée à l'échelle du câble, puis à celle de l'assemblage avec pour principal objectif de générer un panel de connaissances scientifiques, en vue de servir de support aux projets développés pour le remplacement du cuivre par l'aluminium au sein des câblages électriques automobiles. De plus, en raison de la diversité des liquides corrosifs au sein d'un véhicule à l'origine des différences de durée de vie des assemblages observées, il est apparu nécessaire d'étudier et de comprendre l'influence du milieu sur les cinétiques de corrosion des assemblages aluminium – cuivre.

❖ A L'ECHELLE DE LA MICROSTRUCTURE DE L'ALLIAGE AA1370

Dans un premier temps, une attention particulière a été portée sur l'influence des différentes étapes du procédé de mise en forme sur les propriétés d'usages de l'alliage d'aluminium AA1370. Pour cela, le comportement en corrosion de l'alliage AA1370 à l'état métallurgique H12, appelé ébauche, qui est utilisé pour fabriquer les fils constitutifs d'un câble, a été caractérisé dans deux milieux représentatifs de la diversité des conditions d'exposition, à savoir une première solution NaCl 0,5 mol.L⁻¹, et une deuxième solution mixte Na₂SO₄ 10⁻¹ mol.L⁻¹ + NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹. Cela a permis de constituer une base de résultats utilisés par la suite pour identifier les effets du procédé de mise en forme des fils fins sur les propriétés de l'alliage.

Les résultats ont montré que le comportement en corrosion de l'ébauche est associé à la réactivité des précipités intermétalliques grossiers de type Al-Fe-Si présents au sein de la matrice d'aluminium. Ces précipités jouent le rôle de cathodes locales au sein de la matrice d'aluminium et favorisent ainsi la dissolution de la matrice avoisinante lorsque le matériau est maintenu à son potentiel libre. De plus, l'augmentation de la teneur en ions chlorures favorise la sensibilité à la corrosion localisée de l'alliage.

Les résultats obtenus pour l'ébauche ont ensuite pu être comparés à ceux obtenus sur deux autres états métallurgiques. Le premier correspond à un fil déformé obtenu à partir de l'ébauche par la première étape de tréfilage du procédé de mise en forme, et le second correspond à l'état final, dit fil recuit, obtenu à la suite d'un recuit à 270°C pendant 4 heures sur le fil déformé. Les résultats, concernant le comportement en corrosion de l'alliage AA1370, ont mis en évidence des effets antagonistes entre l'écrouissage et le traitement de recuit. L'écrouissage conduit à une diminution de la résistance à la corrosion contrairement à ce qui est observé pour l'échantillon recuit. L'analyse combinée de la microstructure et du comportement en corrosion de ces différents états métallurgiques de l'alliage a permis de mettre en évidence de nombreuses

différences liées à la microstructure de l'alliage, et d'expliquer les résultats obtenus. En effet, les résultats ont montré que le procédé de mise en forme, bien que n'ayant pas d'influence sur la précipitation grossière présente au sein de l'alliage AA1370, modifie fortement la microstructure du matériau et par conséquent son comportement en corrosion.

Deux paramètres microstructuraux de premier ordre à l'origine de la faible résistance à la corrosion de l'état déformé par tréfilage ont pu être déterminés. Tout d'abord, une relation entre la résistance à la corrosion et la taille de grains, associée à la densité surfacique d'interfaces, a été établie : ainsi, la structure de grains ultrafins, présentant donc une forte densité surfacique d'interfaces, de l'alliage écroui durant le tréfilage a été identifiée comme étant à l'origine de la faible résistance à la corrosion de cet état métallurgique.

Puis, l'effet du degré de désorientation des interfaces sur le comportement en corrosion de l'alliage AA1370 a été mis en évidence. Un degré de désorientation élevé des interfaces, observé au sein du fil déformé après le tréfilage, contribue à expliquer la faible résistance à la corrosion de cet état métallurgique. De plus, la sensibilité à la corrosion semble être liée à la distribution spatiale des grains en relation avec leur désorientation interne qui, dans le cas du fil déformé, est à l'origine de la création d'un couplage galvanique entre des zones caractérisées par un degré de désorientation très élevé et d'autres zones présentant un faible degré de désorientation.

Par ailleurs, la comparaison des résultats d'électrochimie et de caractérisation microstructurale entre les différents échantillons en fonction de leur sens de prélèvement, a également permis de mettre en évidence le rôle non négligeable de la texture sur le comportement en corrosion de l'alliage. Effectivement, une forte intensité de texture a été observée pour les trois échantillons, de telle sorte que l'orientation cristallographique des grains exposés à l'électrolyte diffère de manière significative entre les sections transverse et longitudinale, ce qui pourrait expliquer les différences de comportement en corrosion entre les deux sections pour tous les échantillons. Ces résultats donnent ainsi une autre vision de la complexité de la relation « résistance à la corrosion/paramètres microstructuraux ». Par ailleurs, les résultats électrochimiques, complétés par les caractérisations microstructurales, d'un fil de diamètre 1,34 mm, obtenu par une étape de tréfilage associée à un taux d'écrouissage différent de celui imposé lors de la mise en forme d'un fil de diamètre 0,52 mm, mettent en évidence l'influence du taux d'écrouissage sur la microstructure du matériau. Ainsi, il serait intéressant de compléter cette étude en caractérisant l'influence du taux de déformation sur les paramètres microstructuraux critiques, et par conséquent sur le comportement en corrosion de l'alliage AA1370.

Globalement, des éléments d'explication pertinents quant aux différences de comportement en corrosion observées ont pu être identifiés grâce à l'analyse combinée de la microstructure et du comportement en corrosion des différents états métallurgiques de l'alliage. Des paramètres microstructuraux caractéristiques de l'alliage AA1370 à l'échelle du polycristal apparaissent comme des facteurs de premier ordre dans les mécanismes de corrosion de l'alliage. De plus, pour conclure sur l'influence de l'agressivité du milieu sur le comportement en corrosion de l'alliage, il a été montré qu'une trop forte agressivité du milieu peut induire des phénomènes de corrosion trop sévères pour permettre de différencier l'endommagement en corrosion des différents états métallurgiques.

Grâce à cette étude, des avancées significatives portant sur la microstructure et le comportement en corrosion de l'alliage AA1370, sélectionné par la Société LEONI pour substituer le cuivre au sein de son câblage, ont permis de bâtir un solide socle de connaissances scientifiques autour de l'alliage AA1370 pour la Société LEONI.

❖ A L'ECHELLE DU CABLE

Un câble est constitué d'un nombre important de fils de diamètre 0,52 mm en alliage AA1370. Afin de compléter la caractérisation de la résistance à la corrosion des fils par une étude du comportement en corrosion du produit industriel fabriqué à partir de ces mêmes fils, un second axe de recherche a été développé à l'échelle de ce produit, le câble. L'intérêt était donc de caractériser la résistance à la corrosion d'un câble en alliage AA1370 à l'aide de techniques d'étude électrochimiques en comparant les résultats obtenus à ceux générés pour un fil prélevé

dans le câble, qui correspond à l'état métallurgique final du procédé de mise en forme de fils fins étudié dans le Chapitre II.

Pour pouvoir comparer les deux systèmes, fil et câble, une première approche a consisté à considérer les sections transverses d'un fil et d'un câble. Ainsi la section transverse d'un câble correspond à la section transverse de 50 fils séparés partiellement les uns des autres par des cavités dues au toronnage des fils les uns avec les autres.

Le suivi du potentiel de corrosion d'un câble au cours du temps d'immersion dans les électrolytes étudiés, ainsi que l'analyse des courbes courant-tension et des diagrammes d'impédance électrochimique, couplés aux observations des échantillons corrodés, ont permis d'identifier un mécanisme de corrosion spécifique au câble. En effet, les techniques d'étude électrochimique et les analyses des surfaces corrodées ont révélé un processus de confinement de l'électrolyte au sein des cavités du câble caractérisé par une forte évolution de ce milieu confiné au cours du temps d'immersion. Ce processus se traduit par un potentiel de corrosion du câble plus négatif que celui d'un fil, et qui diminue de manière significative au cours du temps d'immersion, par des valeurs de densités de courant anodique plus élevées que celles d'un fil, et par une réponse en impédance caractéristique d'un système poreux.

La différence de structure géométrique des deux systèmes, fil et câble, induit donc des processus électrochimiques très différents, et par là même des comportements en corrosion au cours du temps différents. L'identification des processus électrochimiques des systèmes montrent ainsi clairement que, lorsque les fils sont assemblés pour constituer un câble, les phénomènes de corrosion ne sont plus gouvernés par l'évolution du caractère protecteur de la couche d'oxyde en surface, mais par le confinement de l'électrolyte à l'intérieur des cavités du câble. La formation d'un milieu confiné dans le câble est à l'origine d'une résistance à la corrosion plus faible, et cela quelle que soit l'agressivité du milieu (solution NaCl 0,5 mol.L⁻¹ ou solution mixte Na₂SO₄ 10⁻¹ mol.L⁻¹ + NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹).

En revanche, il a été montré que deux configurations de câble différentes, c'est-à-dire la configuration transverse énoncée ci-dessus (immersion d'une section transverse d'un câble), et la configuration longitudinale (immersion d'un câble dénudé dans sa longueur), ont un comportement électrochimique différent. Ce résultat est lié au fait que, dans la configuration longitudinale, le toronnage limite la pénétration de l'électrolyte entre les fils du câble ce qui se traduit par des valeurs de résistance de polarisation plus élevées pour le câble que pour le fil. Ces différences ont pu être mises en évidence grâce aux mesures d'impédance, les suivis de potentiel de corrosion n'apparaissant pas comme une méthode pertinente pour suivre l'endommagement en corrosion du câble dans le cas d'une configuration longitudinale.

De manière générale, l'étude du comportement en corrosion de l'alliage AA1370 à l'échelle du câble s'est avérée essentielle pour anticiper la résistance à la corrosion des produits industriels de la Société LEONI. En effet, les travaux ont mis en évidence que la connaissance des processus électrochimiques se produisant sur un fil en alliage AA1370 ne suffisait pas pour comprendre le comportement en corrosion d'un câble constitué de ces mêmes fils. Le choix des méthodes d'évaluation de la résistance à la corrosion est également primordial afin de prendre en compte l'ensemble des processus électrochimiques mis en jeu lors de la corrosion d'un câble. L'ensemble de ces travaux de recherche ont donc permis d'alerter la Société LEONI face aux cinétiques de corrosion de l'alliage AA1370 plus importantes pour un câble que pour un fil. Effectivement, dans le cas d'un risque d'exposition des câbles à des liquides corrosifs, la Société LEONI doit prendre en considération les phénomènes de corrosion en milieu confiné de l'alliage AA1370 qui engendrent une augmentation de sa sensibilité à la corrosion.

❖ A L'ECHELLE DE L'ASSEMBLAGE

Le manuscrit s'achève, dans le cadre du chapitre IV, sur une étude approfondie du comportement en corrosion d'une connexion électrique constituée d'une pièce de connectique en cuivre pur, soudée par ultrasons à un câble en alliage AA1370, dont le comportement en corrosion a été étudié dans le Chapitre III.

Compte-tenu de l'influence de la microstructure sur le comportement en corrosion de l'alliage AA1370 mise en évidence dans le Chapitre II, et des phénomènes de friction et d'échauffement ayant lieu durant le procédé de soudage par ultrasons, il apparaissait essentiel, dans un premier temps, d'identifier les possibles évolutions en termes de microstructure à la fois pour l'alliage AA1370, et également pour le cuivre. Une caractérisation fine des assemblages a mis en évidence une microstructure hétérogène, tant à l'échelle mésoscopique avec la présence d'un gradient de pourcentage de cavités dans la partie Al, qu'à l'échelle microscopique avec une microstructure des métaux dans une zone proche de l'interface Al/Cu altérée par le soudage. Toutefois, même si les conclusions obtenues à la suite du Chapitre II nous ont alertés quant à la relation « paramètre microstructuraux/résistance à la corrosion », il semblerait que cette zone altérée durant le soudage soit trop fine pour impacter significativement la réponse électrochimique de l'ensemble de l'assemblage. Ainsi la caractéristique majeure de la structure de ces assemblages pouvant impacter leur comportement en corrosion est la présence de cavités dans certaines zones du câble.

Afin de mettre en évidence l'influence du confinement de l'électrolyte dans ces cavités présentes dans la partie aluminium, sur le comportement en corrosion d'un assemblage Al/Cu, les effets de couplage galvanique entre aluminium et cuivre ont tout d'abord été étudiés avec des électrodes en aluminium et en cuivre séparées en considérant les deux couples suivants : « câble Al/Cu » et « Fil Al/Cu », le fil en alliage d'aluminium AA1370 ayant été directement prélevé dans le câble à l'instar de l'étude menée dans le Chapitre III. Cette première approche a permis avant tout de comprendre de manière générale le couplage galvanique Al/Cu, puis d'identifier l'influence de la géométrie de la partie Al du couple. En accord avec la littérature, les essais expérimentaux de couplage galvanique en mode ZRA, précédés d'une approche théorique des phénomènes mis en jeu au potentiel de couplage, ont montré que lors du couplage galvanique Al/Cu, le cuivre et l'aluminium jouaient respectivement les rôles de cathode et d'anode, favorisant ainsi la réduction de l'oxygène sur le cuivre et l'oxydation de l'aluminium. La sévérité du couplage galvanique Al/Cu a été étudiée dans les deux solutions sélectionnées au cours de ces travaux de recherche, à savoir une solution NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution mixte $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats ont montré qu'une trop forte agressivité du milieu risque de masquer les différences pour ce qui concerne les effets de couplage galvanique entre les deux couples « câble Al/Cu » et « Fil Al/Cu ».

De plus, la comparaison des potentiels et des courants de couplage entre les deux couples a permis de confirmer une diminution de la résistance à la corrosion de l'aluminium pour le couple « câble Al/Cu » due au confinement de l'électrolyte dans les cavités du câble.

Dans le but d'apporter des éléments de réponse face aux problématiques de représentativité des essais industriels de tenue en corrosion des connexions électriques constituées de câble en alliage AA1370, l'impact des conditions d'exposition a été étudié sur des connexions analogues à celles présentes au sein d'un véhicule. Des essais industriels couramment utilisés dans l'industrie automobile ont été menés en collaboration avec l'équipe « laboratoire » du centre de Recherche & Développement de la Société LEONI et en parallèle des essais d'immersion continue conventionnels et de cyclage que nous avons effectués au laboratoire du CIRIMAT. La plupart de ces essais ont été mis en œuvre sur une durée suffisamment longue pour être représentative des conditions réelles d'exposition. L'endommagement en corrosion ainsi que les cinétiques de corrosion ont pu être déterminés pour différentes conditions d'exposition par le biais d'une chronophotométrie et d'un suivi de potentiel de corrosion couplés à des mesures du pH de l'électrolyte au cours du temps. Cette approche technique des cinétiques de corrosion des connexions électriques a permis d'apporter à la Société LEONI une étude globale du comportement en corrosion de ses produits industriels, avec un souci important de représentativité des conditions réelles d'exposition en service. Cette approche permet également de montrer à la Société LEONI que, même si le phénomène de couplage galvanique Al/Cu joue un rôle primordial dans la durée de vie des assemblages Al/Cu, il existe des paramètres, comme la géométrie des assemblages et les conditions d'exposition, qui peuvent influencer fortement les cinétiques de corrosion observées.

Néanmoins, d'un point de vue scientifique, la compréhension des mécanismes de corrosion à l'origine de l'endommagement en corrosion sévère de la partie Al de l'assemblage au profit de la partie Cu a semblé nécessaire. C'est la raison pour laquelle des mesures globales (potentiel de corrosion) ont été associées à des mesures locales telle que la spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) afin d'identifier les évolutions de réactions électrochimiques qui ont lieu sur la partie Al (anode) et sur la partie Cu (cathode) de l'assemblage. Cette étude a été menée dans une solution de chlorure de sodium de faible concentration (10^{-3} mol.L⁻¹) afin d'optimiser les conditions expérimentales. Ces mesures ont été effectuées sur deux sections transverses d'une connexion électrique « câble AA 1370/Cu », qui correspondent à un assemblage sans cavité et à un assemblage avec cavités, afin de comprendre l'influence de la géométrie du système Al/Cu sur les phénomènes de couplage galvanique.

Tout d'abord, la caractérisation de l'endommagement en corrosion, par le biais d'outils de microscopie tel que le MEB, a permis de confirmer le rôle d'anode joué par l'aluminium en relation avec une forte dissolution de la partie Al de l'assemblage au niveau de l'interface Al/Cu dès les premières heures d'immersion. Cette forte réactivité au niveau de l'interface Al/Cu a été confirmée par les résultats obtenus en SIEL.

Les résultats obtenus en SIEL ont amené de nombreuses questions. Pour y répondre, il a fallu non seulement coupler la SIEL avec d'autres techniques expérimentales (mesures d'OCP, couplage galvanique ZRA, courbe intensité-potentiel), mais aussi déterminer graphiquement certains paramètres électrochimiques, tels que les paramètres CPE (α , Q). L'ensemble des informations recueillies a permis de proposer une approche originale du mécanisme de couplage galvanique dans le cas d'une connexion électrique « câble AA1370/Cu ». Ce mécanisme de couplage galvanique permet d'expliquer les résultats obtenus à la fois sur un assemblage sans cavité et sur un assemblage avec cavités. Cette étude a permis d'obtenir une meilleure connaissance du mécanisme de dégradation pouvant s'appliquer lors du confinement de l'électrolyte dans les cavités de l'assemblage. Même si le problème est complexe, la SIEL a permis de proposer une caractérisation fine du comportement en corrosion des connexions électriques.

Afin de conclure sur ce projet de thèse, l'ensemble des travaux réalisés montrent sans équivoque l'existence de multi-couplages « microstructure/environnement/géométrie du système d'étude » de l'alliage AA1370 utilisé sous la forme d'un câble composé de plusieurs fils fins. De plus, il a pu être vu que la détermination de paramètres microstructuraux critiques pour le comportement en corrosion de l'alliage s'avère difficile. Finalement, la géométrie d'une connexion électrique joue un rôle primordial dans la compréhension des mécanismes de corrosion d'un tel assemblage.

Bien que des avancées intéressantes aient été générées au cours de cette thèse, de nombreux développements sont à poursuivre, tant dans l'identification de paramètres microstructuraux critiques vis-à-vis de la corrosion de l'alliage AA1370, que dans la compréhension des spectres d'impédance locale et des mécanismes réactionnels mis en jeu lors du couplage galvanique Al/Cu en présence d'un milieu confiné. Néanmoins, la Société LEONI dispose désormais d'un large panel de connaissances sur les connexions électriques « câble AA1370/Cu » aussi bien dans le domaine de la métallurgie, plus particulièrement sur les évolutions microstructurales au cours du procédé de mise en forme de fils en alliage AA1370, que dans le domaine de la corrosion des câbles électriques en alliage d'aluminium AA1370 et des phénomènes de corrosion galvanique Al/Cu mis en jeu au sein d'une connexion électrique.

ANNEXES

ANNEXES

Annexe 1 : Caractérisation d'un fil fin de diamètre 1,34mm.....	213
Annexe 2 : Caractérisation du fil déformé de diamètre 0,52 mm après recuit.....	219
Annexe 3 : Représentativité de la surface exposée	223
Annexe 4 : Influence de la géométrie des électrodes de travail sur les mesures électrochimiques	225
Annexe 5 : Influence d'une couche en surface altérée par le polissage mécanique sur les caractéristiques de l'alliage AA1370	229
Annexe 6 : Vérification de l'homogénéité du comportement en corrosion des fils constitutifs du câble.....	233
Annexe 7 : Mesure d'impédance électrochimique sur l'ébauche en alliage AA1370	235
Références	240
Liste des figures et tableaux	241

ANNEXE 1 : CARACTERISATION D'UN FIL FIN DE DIAMETRE 1,34MM

Rappelons que le procédé de mise en forme de fils fins utilisés dans le câblage automobile comprend différentes étapes de tréfilage et de recuit (Figure A - 1).

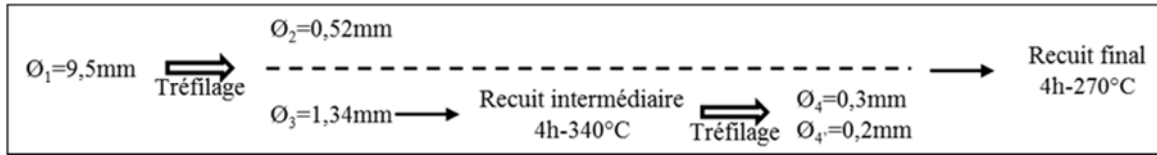


Figure A - 1. Procédé de mise en forme des fils fins en alliage AA1370.

Dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, l'influence de l'histoire thermomécanique de l'alliage d'aluminium AA1370 sur son comportement en corrosion a été précisée sur la base des résultats obtenus pour trois états métallurgiques correspondant aux trois étapes du procédé de mise en forme d'un fil fin de diamètre 0,52 mm constitutif d'un câble (ébauche de diamètre 9,5 mm, fil déformé de diamètre 0,52 mm, fil de diamètre 0,52 mm recuit à 270 °C durant 4 heures).

Cette étude a permis d'établir un solide socle de connaissances concernant les évolutions de microstructure, et par conséquent de comportement en corrosion, au cours du procédé de mise en forme d'un fil fin de diamètre 0,52 mm utilisé au sein des faisceaux électriques de la Société LEONI. Or l'obtention de fils, qui ont un diamètre final inférieur à 0,52 mm, nécessite des étapes intermédiaires de recuit et de tréfilage à partir d'un fil de diamètre 1,34 mm obtenu par tréfilage de l'ébauche. Etant donné que la Société LEONI souhaite maîtriser l'ensemble des étapes du procédé de mise en forme des fils en alliage AA1370, une caractérisation globale des propriétés d'usage du fil déformé de diamètre 1,34 mm, obtenu par tréfilage de l'ébauche et n'ayant pas subi de recuit intermédiaire, a été réalisée.

Cette annexe a pour objectif de comparer les caractéristiques de l'ébauche, d'un fil déformé de diamètre 0,52 mm et d'un fil déformé de diamètre 1,34 mm afin d'étudier l'influence d'une étape de tréfilage différente, et par conséquent d'un taux de déformation différent, sur les propriétés de l'alliage.

Cette comparaison a été réalisée en prenant en compte les deux sens de prélèvement (transverse et longitudinal). Les résultats étant similaires quel que soit le sens de prélèvement, seuls ceux correspondant aux sections transverses sont présentés ici.

- Microstructure et propriétés mécaniques

La microstructure du fil déformé de diamètre 1,34 mm a été caractérisée à l'aide d'observations au microscope optique (MO) (Figure A - 2a), au microscope électronique à transmission (MET) (Figure A - 2c) et au microscope électronique à balayage (MEB) (Figure A - 3). Les observations MO de l'ébauche et les observations MET du fil déformé de diamètre 0,52 mm sont rappelées respectivement sur les Figure A - 2b et c, afin de comparer les trois microstructures.

Les micrographies obtenues au microscope optique, illustrées sur les Figure A - 2a et b, correspondent respectivement aux sections transverses du fil déformé de diamètre 1,34 mm et de l'ébauche, toutes deux ayant subi une attaque métallographique au réactif de Keller afin de révéler les grains. Même si le contraste optique est nettement plus faible pour le fil déformé que pour l'ébauche, il est possible d'apercevoir une microstructure similaire entre les deux échantillons caractéristique du procédé de coulée continue.

Les observations MET ont permis de caractériser la microstructure du fil à une échelle plus fine. D'après ces observations (Figure A - 2c), la microstructure du fil déformé de diamètre 1,34 mm est composée de grains allongés dans l'axe du fil décorés d'une multitude de dislocations et divisés en sous-grains. Cette microstructure a une morphologie caractéristique d'une microstructure de type « bambou » observée pour le fil déformé de diamètre 0,52 mm (Figure A - 2d) et obtenue lors de la déformation plastique sévère au cours du tréfilage.

Cependant, il est intéressant de remarquer que la largeur des grains du fil déformé de diamètre 1,34 mm est deux fois plus grande que celle du fil déformé de diamètre 0,52 mm. Cette différence de taille de grains peut être associée à une déformation plastique moins importante lors du tréfilage de l'ébauche vers le fil de diamètre 1,34 mm, par rapport à celle correspondant au tréfilage de l'ébauche vers le fil de diamètre 0,52 mm.

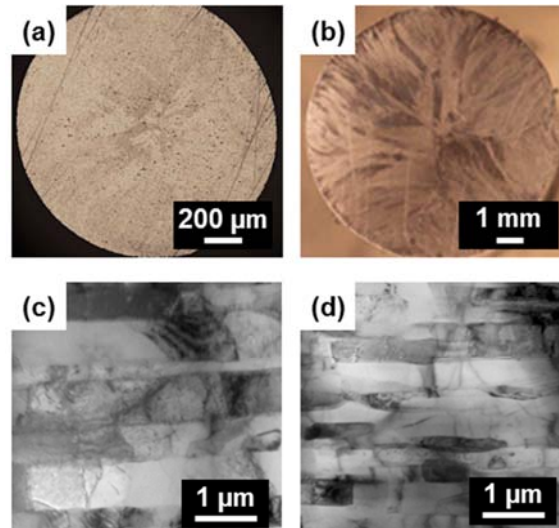


Figure A - 2. Observations MO après attaque métallographique au réactif de Keller (a) du fil déformé (1,34 mm) et (b) de l'ébauche (9,5 mm). Observations MET des fils déformés de diamètre (c) 1,34 mm et (d) 0,52 mm.

Les caractéristiques de la précipitation grossière du fil déformé de diamètre 1,34 mm, telles que la composition et la morphologie des précipités intermétalliques grossiers de type Al-Fe-Si, sont similaires à celles obtenues pour l'ébauche et le fil déformé de diamètre 0,52 mm. Ainsi, seule la densité surfacique et la taille de ces précipités sont présentées respectivement sur la Figure A - 3a et b. Les données relatives à la précipitation grossière obtenues pour l'ébauche et le fil déformé de diamètre 0,52 mm sont également rappelées sur les Figure A - 3a et b.

De même que pour les précédents échantillons, les analyses ont été effectuées à partir de 25 images MEB dont chacune correspond à une surface de $108 \times 76 \mu\text{m}^2$ observée au grandissement $\times 1000$. Les résultats obtenus sont donnés sous la forme d'histogrammes (Figure A - 3a et b), les diamètres des échantillons étant rappelés entre parenthèses. Pour le fil déformé de diamètre 1,34 mm, la densité surfacique des particules est faible (0,8%), comme pour les deux autres échantillons. Même si la densité surfacique de précipités du fil déformé de diamètre 1,34 mm est plus proche de celle de l'ébauche que de celle du fil déformé de diamètre 0,52 mm, les différences entre les échantillons restent négligeables compte tenu de l'hétérogénéité de la distribution des particules, ce que traduisent bien les écart-types de la Figure A - 3a. De plus, l'analyse de la fréquence relative des particules en fonction de leur taille (Figure A - 3b) confirme l'absence de différences significatives concernant la taille des particules riches en fer entre les échantillons.

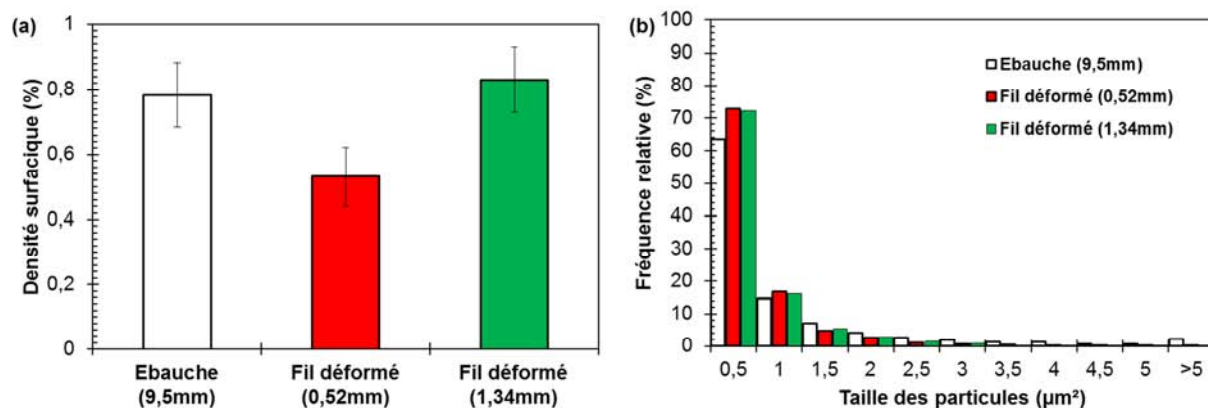


Figure A - 3. (a) densités surfaciques pour les sections transverses et longitudinales et (b) distribution en taille des intermétalliques grossiers pour les sections transverses de l'ébauche et, des fils déformés de 0,52 mm et 1,34 mm de diamètre.

La Figure A - 4 présente les valeurs de nanodureté obtenues pour l'ébauche et les fils déformés de diamètre 0,52 mm et 1,34 mm. Les valeurs de dureté des fils déformés sont plus élevées que celle de l'ébauche, les duretés des fils déformés de diamètre 0,52 mm et 1,34 mm valant respectivement 0,77 GPa et 0,55 GPa, tandis que l'ébauche a une dureté de 0,44 GPa. Cependant la dureté du fil déformé de diamètre 1,34 mm est inférieure à celle obtenue pour le fil déformé de diamètre 0,52 mm.

Compte tenu de l'ensemble des résultats obtenus pour ce qui concerne la microstructure des échantillons au cours de ces travaux de recherche, les propriétés mécaniques des échantillons peuvent être associées à une loi de type Hall-Petch, qui relie l'affinement de la taille des grains à une augmentation de la dureté.

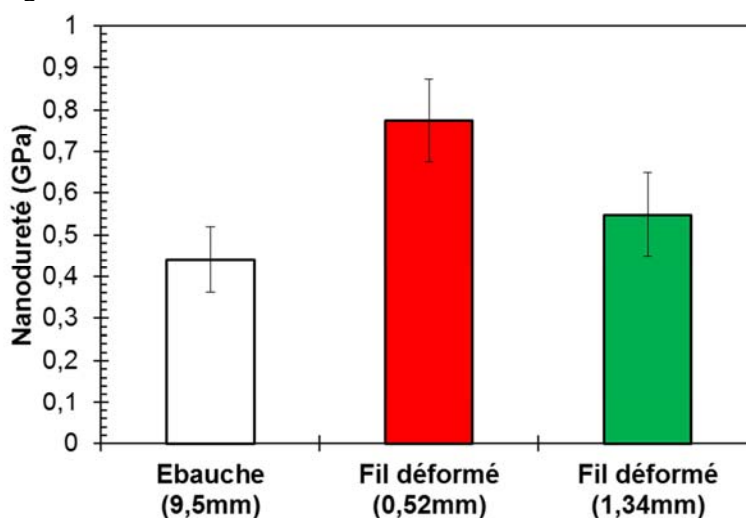


Figure A - 4. Mesures de nanodureté pour les sections transverse et longitudinale de l'ébauche et des fils déformés de 0,52 mm et 1,34 mm de diamètre.

- Comportement en corrosion

Les essais électrochimiques présentés dans cette annexe ont été effectués dans une solution mixte Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$. L'ensemble des résultats présentés ci-dessous ont été obtenus à partir d'un minimum de trois essais afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Les valeurs des diamètres des échantillons sont rappelées entre parenthèses pour chaque figure.

La Figure A - 5 présente les valeurs de potentiel de corrosion obtenues après 3 heures d'immersion pour l'ébauche et les fils déformés. Comme cela a été montré dans le Chapitre II, le potentiel de corrosion de l'ébauche reste supérieur à ceux des fils déformés, avec une valeur de -475 mV/ECS à comparer à -704 mV/ECS et -518 mV/ECS pour les fils déformés de diamètres 0,52 mm et 1,34 mm respectivement. Ainsi, le potentiel de corrosion du fil déformé de diamètre 1,34 mm est plus élevé que celui du fil déformé de diamètre 0,52 mm. Les potentiels de corrosion des échantillons peuvent donc être classés de la manière suivante :

$$E_{\text{corr}}(\text{ébauche-9,5 mm}) > E_{\text{corr}}(\text{fil déformé-1,34 mm}) > E_{\text{corr}}(\text{fil déformé-0,52 mm}).$$

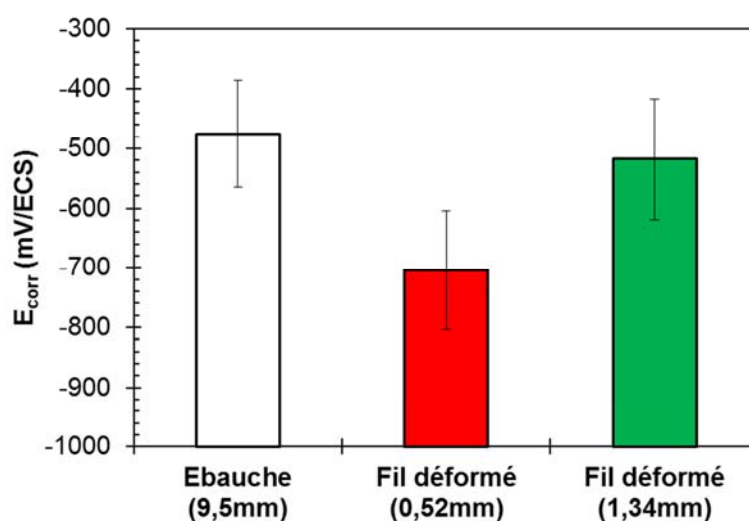


Figure A - 5. Potentiels de corrosion de l'ébauche et des fils déformés de diamètres 0,52 mm et 1,34 mm après 3 heures d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ pour les sections transverses.

L'allure générale de la courbe de polarisation du fil déformé de diamètre 1,34 mm (Figure A - 6) est similaire à celle des autres échantillons en alliage AA1370 : elle est caractérisée dans le domaine anodique par un plateau de passivité, suivi d'une rupture de la passivité au potentiel de rupture E_r traduisant la sensibilité à la corrosion par piqure de l'alliage.

De plus, il apparaît que les densités de courant anodique sont similaires pour l'ébauche et le fil déformé de diamètre 1,34 mm alors qu'elles sont plus élevées pour le fil déformé de diamètre 0,52 mm. Par ailleurs, des différences significatives sont observées sur les valeurs de potentiel de rupture E_r telle que :

$$E_r(\text{ébauche-9,5 mm}) \approx E_r(\text{fil déformé-1,34 mm}) > E_r(\text{fil déformé-0,52 mm}).$$

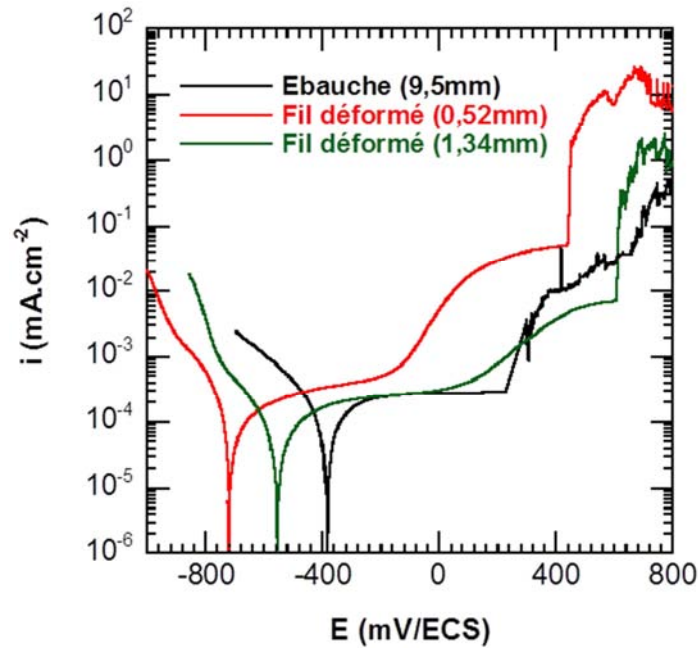


Figure A - 6. Courbes de polarisation pour l'ébauche et les fils déformés de diamètre 0,52 et 1,34 mm obtenues après 1 heure d'immersion dans la solution Na_2SO_4 $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ + NaCl $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour les sections transverses.

Tous ces résultats s'intègrent parfaitement dans le travail présenté dans le corps du manuscrit et confirment les précédentes conclusions : pour le fil déformé de diamètre 1,34 mm, la taille de grains intermédiaire entre celle de l'ébauche et celle du fil de 0,52 mm, associée très probablement à des densités d'interfaces intermédiaires, explique très probablement les résultats obtenus. Les analyses EBSD n'ont pas été réalisées en détail sur cet échantillon compte-tenu de la logique des résultats obtenus. On peut ainsi penser que la texture du fil de diamètre 1,34 mm est très proche de celle du fil de 0,52 mm et que ce sont donc bien les paramètres taille de grains/densités d'interfaces qui expliquent les différences de comportement en corrosion du fil de diamètre 1,34 mm par rapport au fil de 0,52 mm.

- Conclusion

L'étude des caractéristiques du fil déformé de diamètre 1,34 mm confirme l'influence de la déformation plastique sévère au cours de l'étape de tréfilage sur la microstructure, et par conséquent le comportement en corrosion de l'alliage AA1370. Les microstructures des fils déformés sont similaires : le tréfilage engendre un allongement des grains ainsi qu'une morphologie de structure de type « bambou ». Ces évolutions microstructurales sont associées à une diminution du potentiel de corrosion de l'alliage par rapport à celui de l'ébauche.

Par ailleurs, les résultats mettent en évidence des similitudes entre l'ébauche et le fil déformé de diamètre 1,34 mm. Effectivement, même si l'étape de tréfilage induit un affinement de la microstructure, les propriétés mécaniques et les caractéristiques électrochimiques, telles que le potentiel de rupture E_r et les densités de courant anodique, du fil déformé de diamètre 1,34 mm sont plus proches de celles obtenues pour l'ébauche que de celles obtenues pour le fil déformé de diamètre 0,52 mm.

Une analyse plus approfondie de la microstructure du fil déformé de diamètre 1,34 mm, identique à celle effectuée sur les autres échantillons et détaillée dans le Chapitre II, pourrait permettre d'identifier les paramètres microstructuraux à l'origine des similitudes entre l'ébauche et le fil déformé de diamètre 1,34 mm. Néanmoins, les résultats présentés ici permettent de mettre en évidence la présence d'un seuil de déformation responsable des évolutions des paramètres microstructuraux à l'origine d'une diminution de la résistance à la corrosion de l'alliage.

ANNEXE 2 : CARACTERISATION DU FIL DEFORME DE DIAMETRE 0,52 MM APRES RECUIT

Dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, l'influence d'un traitement thermique sur le comportement en corrosion de l'alliage d'aluminium AA1370 a été étudiée sur la base des résultats obtenus pour un fil prélevé dans le câble, donc recuit après tréfilage ce qui correspond à l'état métallurgique de l'alliage en service. Or la fabrication d'un câble est composée d'étapes de toronnage et d'extrusion pouvant induire respectivement des contraintes mécaniques et thermiques sur le fil de diamètre 0,52 mm. Afin de s'assurer que seule l'étape de recuit joue un rôle majeur dans les évolutions microstructurales de l'alliage, les propriétés d'usage du fil déformé de diamètre 0,52 mm ayant subi un recuit au laboratoire du CIRMAT à 270 °C durant 4 heures ont été étudiées. Ceci est d'autant plus utile que les autres échantillons, correspondant aux différentes étapes du procédé de mise en forme effectuées en amont de la fabrication d'un câble, c'est-à-dire l'ébauche et les fils déformés avant recuit, avaient été fournis par Rio Tinto Alcan et Sasa Trefil'Alu. Ainsi, ces derniers échantillons et le fil prélevé dans le câble proviennent de deux coulées différentes.

Dans cette annexe, la microstructure, les propriétés mécaniques et le comportement en corrosion du fil recuit au laboratoire vont être comparés aux caractéristiques du fil prélevé dans le câble. Les résultats concernant l'ébauche et le fil déformé sont également rappelés. Cette comparaison a été réalisée en prenant en compte les deux sens de prélèvement (transverse et longitudinal). Les résultats étant similaires quel que soit le sens de prélèvement, seuls ceux correspondant aux sections transverses sont présentés ici.

- Microstructure et propriétés mécaniques

La caractérisation de la microstructure des fils fins nécessite des techniques de microscopie fine telle que la microscopie électronique à transmission (MET). Les micrographies obtenues à partir du fil recuit en laboratoire, du fil prélevé sur le câble (recuit industriel) et du fil avant recuit (appelé fil déformé) sont présentées respectivement sur la Figure A - 7a et b, la Figure A - 7c et d, et la Figure A - 7e.

Les observations MET du fil recuit au laboratoire mettent en évidence une hétérogénéité de la structure. Effectivement, des zones composées de grains de forme équiaxe d'environ 1 à 2 μm (Figure A - 7a), mais aussi des zones composées de grains allongés et étroits avec une épaisseur d'environ 500 nm contenant des sous-joints de grains (Figure A - 7b) sont observées. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus pour le fil prélevé dans le câble (recuit industriel), comme l'illustrent les Figure A - 7c et d.

Par comparaison avec la microstructure du fil avant recuit (Figure A - 7e), caractérisée par un allongement des grains dans l'axe de tréfilage, le traitement thermique effectué au laboratoire, tout comme celui appliqué en industrie, induit une recristallisation incomplète de la microstructure du fil déformé. Ce phénomène a été détaillé sur la base des analyses EBSD présentées dans le Chapitre II de ce manuscrit.

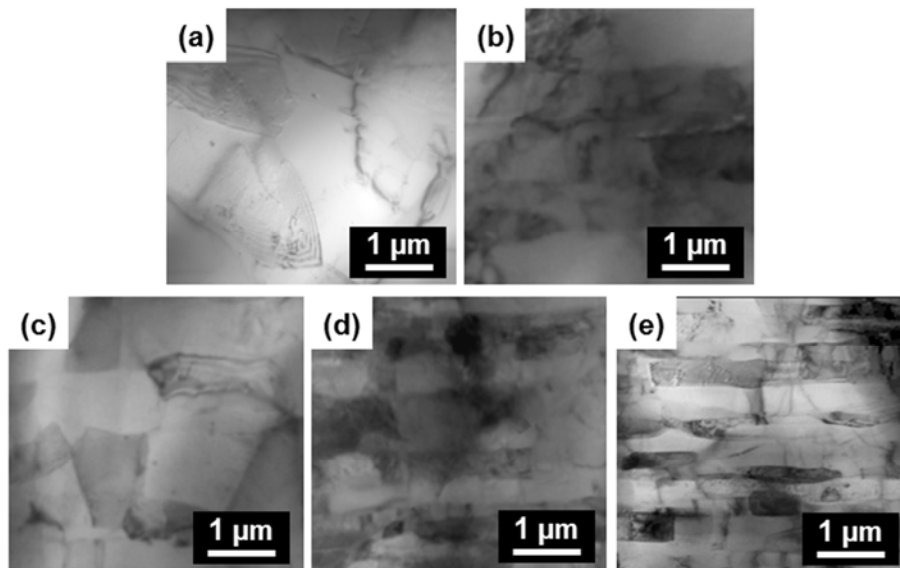


Figure A - 7. Observations MET du fil après recuit (a, b) au laboratoire et (c, d) en industrie et (e) du fil déformé avant recuit.

La Figure A - 8 présente les valeurs de nanodureté obtenues pour l'ébauche, le fil déformé, et les fils recuits. Les valeurs de dureté des fils recuits sont comprises entre les valeurs de dureté de l'ébauche et du fil déformé. Effectivement, les duretés du fil prélevé sur le câble (recuit industriel) et du fil recuit en laboratoire valent respectivement 0,44 GPa et 0,60 GPa, tandis que l'ébauche et le fil déformé ont une dureté respective de 0,44 GPa et de 0,77 GPa. Cependant la dureté du fil recuit en laboratoire est supérieure à celle obtenue pour le fil prélevé dans le câble (recuit industriel).

Etant donné que les propriétés mécaniques des échantillons peuvent être associées notamment à une loi de type Hall-Petch, l'hétérogénéité de la microstructure en terme de taille de grains due aux phénomènes de restauration et de recristallisation qui ont lieu durant le recuit, peut induire des différences de dureté entre deux fils ayant subi un recuit séparément.

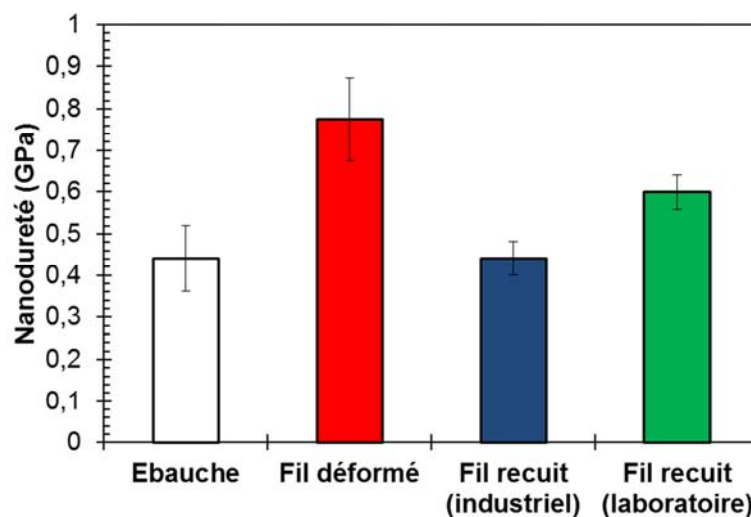


Figure A - 8. Mesures de nanodureté pour l'ébauche, le fil déformé et les fils recuits.

- Comportement en corrosion

Les essais électrochimiques présentés dans cette annexe ont été effectués dans une solution mixte Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$. Tous les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus à partir de trois essais au minimum afin de vérifier la reproductibilité des mesures.

La Figure A - 9 présente les valeurs de potentiel de corrosion obtenues après 3 heures d'immersion pour l'ébauche, le fil déformé, et les fils recuits. Comme cela a été montré dans le Chapitre II, les potentiels de corrosion des fils recuits sont proches du potentiel de corrosion de l'ébauche, et supérieurs à celui du fil déformé. Effectivement, le potentiel de corrosion de l'ébauche est de -475 mV/ECS tandis que les potentiels de corrosion du fil prélevé sur le câble (recuit industriel) et du fil recuit en laboratoire sont respectivement de -574 mV/ECS et de -559 mV/ECS, le potentiel de corrosion du fil déformé étant voisin de -700 mV/ECS.

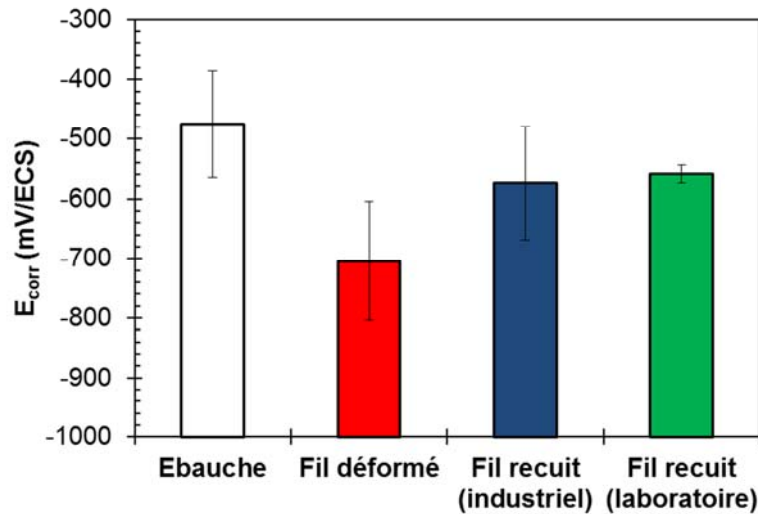


Figure A - 9. Potentiels libres de l'ébauche, du fil déformé et des fils recuits obtenus après 3 heures d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ pour les sections transverses et longitudinales.

La Figure A - 10 présente les courbes de polarisation des échantillons étudiés. L'allure générale de la courbe de polarisation du fil recuit en laboratoire est similaire à celle des autres échantillons en alliage AA1370, traduisant une passivité de l'alliage à son potentiel de corrosion, puis une rupture de la passivité au potentiel de rupture E_r associée à une sensibilité à la corrosion par piqûre de l'alliage.

Même si les densités de courant anodique du fil recuit en laboratoire sont supérieures à celle du fil prélevé sur le câble (recuit industriel), la valeur de potentiel de rupture E_r obtenue est à la fois proche de celles obtenues pour l'ébauche et pour le fil prélevé sur le câble, mais aussi supérieure à celle du fil avant recuit (appelé fil déformé).

Ces résultats confirment donc que le traitement thermique de 4 h à 270 °C favorise la résistance à la corrosion de l'alliage.

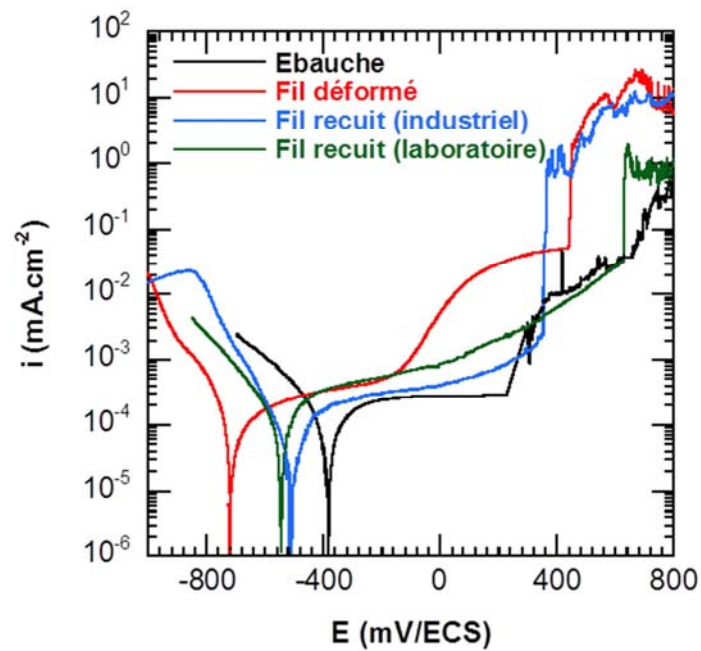


Figure A - 10. Courbes de polarisation pour l'ébauche, le fil déformé et les fils recuits obtenues après 1 heure d'immersion dans la solution Na_2SO_4 $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ + NaCl $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour les sections transverses.

- Conclusion

L'ensemble de ces résultats confirme tout d'abord que les étapes de toronnage et d'extrusion survenant après le recuit final n'induisent pas d'évolutions microstructurales importantes et par conséquent ne modifient pas les propriétés mécaniques et le comportement en corrosion du fil en alliage d'aluminium 1370. Effectivement, la microstructure, la dureté et la résistance à la corrosion du fil déformé ayant subi un recuit de 4 heures à 270 °C au laboratoire sont similaires à celles obtenues sur le fil prélevé dans le câble.

ANNEXE 3 : REPRESENTATIVITE DE LA SURFACE EXPOSEE

Il est important que, lors des essais électrochimiques, la surface exposée à l'électrolyte soit représentative de la microstructure de l'échantillon. Or, étant donné que les phénomènes de corrosion pour l'alliage AA1370 sont en grande partie liés aux particules riches en fer, dont la distribution est très hétérogène, et, compte-tenu du diamètre très réduit pour ce qui concerne les sections transverses des fils fins, la question de la représentativité des surfaces exposées mérite d'être posée.

Pour y répondre, différentes électrodes de travail correspondant aux fils de diamètres 0,52 mm prélevés dans le câble ont été préparées en associant un nombre variable de sections transverses de fils fins individuels de façon à pouvoir tester des surfaces différentes. Cette annexe présente les essais électrochimiques réalisés sur ces électrodes de travail qui ont été effectués dans une solution mixte Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$.

- Influence de la surface exposée sur les mesures électrochimiques

Les électrodes de travail ont été réalisées à partir d'un nombre variable de sections transverses d'un fil de diamètre 0,52 mm en alliage AA1370. Ainsi les essais électrochimiques ont été réalisés à partir de trois électrodes de travail distinctes correspondant respectivement à la section transverse d'un fil (S1), de quatre fils (S2) et de vingt-deux fils (S3). Le nombre maximal de sections transverses a été choisi en fonction de la facilité à réaliser l'électrode et en considérant le fait qu'un câble est constitué de 50 fils. Les surfaces totales de métal exposé à l'électrolyte pour chacune de ces trois électrodes de travail sont données dans le Tableau A - 1.

S1	S2	S3
$2,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$	$8,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$	$4,7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$

Tableau A - 1. Aires correspondantes aux différentes électrodes de travail.

A partir de plusieurs mesures de potentiels de corrosion, il a été vérifié que les valeurs obtenues avec les différentes électrodes étaient peu différentes ; de plus, la dispersion sur la mesure du potentiel de corrosion après 3 heures d'immersion dans l'électrolyte a été déterminée pour chaque électrode (Figure A - 11). Il apparaît que la dispersion sur la mesure du potentiel de corrosion diminue lorsque la surface exposée à l'électrolyte augmente.

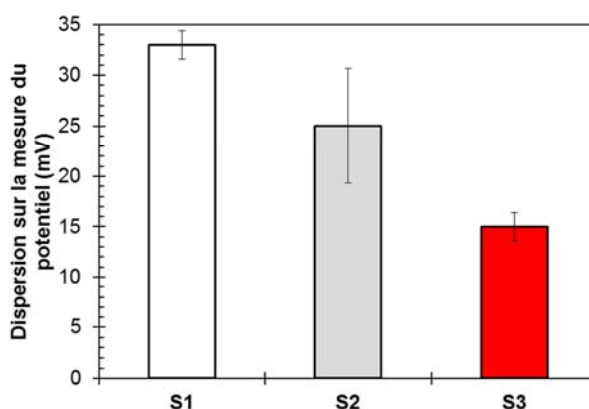


Figure A - 11. Dispersion des valeurs de potentiels de corrosion obtenues dans la solution Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ pour différentes électrodes de travail réalisées à partir des fils déformés.

- Conclusion

Les mesures de potentiel de corrosion correspondant à des surfaces exposées à l'électrolyte de plus en plus grandes ont permis de mettre en évidence une diminution de la dispersion de la mesure lorsque la surface considérée augmente. Ceci s'explique logiquement en considérant qu'une surface importante permet d'avoir une quantité de particules intermétalliques plus reproductible d'un échantillon à l'autre.

En prenant en compte l'ensemble des résultats obtenus, il apparaît que, pour le fil déformé et le fil recuit en section transversale, l'utilisation d'électrodes de travail préparées avec 22 sections transverses d'un même fil permet d'obtenir une surface suffisamment grande pour être représentative de la microstructure testée.

ANNEXE 4 : INFLUENCE DE LA GEOMETRIE DES ELECTRODES DE TRAVAIL SUR LES MESURES ELECTROCHIMIQUES

Dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, l'influence de l'histoire thermomécanique de l'alliage d'aluminium AA1370 sur son comportement en corrosion a été démontrée à travers les résultats obtenus sur l'ébauche, barreau cylindrique de diamètre 9,5 mm, et sur les fils fins de diamètre 0,52 mm.

Dans le but de vérifier que les différences de géométrie entre ces échantillons, plus exactement les différences entre la taille des surfaces exposées à l'électrolyte, ne perturbent pas la réponse électrochimique des différents états métallurgiques et ne conduisent pas, par là-même, à des interprétations erronées, une électrode correspondant à la section transversale d'un fil de diamètre 0,7 mm usiné par tournage à partir de l'ébauche de 9,5 mm de diamètre a été préparée. Cet échantillon est nommé ébauche usinée.

La caractérisation de la microstructure, des propriétés mécaniques et du comportement en corrosion de l'ébauche usinée de diamètre 0,7 mm est détaillée dans cette annexe. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus sur l'ébauche de diamètre 9,5 mm et les fils de diamètre 0,52 mm (déformé et recuit).

- Microstructure et propriétés mécaniques

La microstructure des échantillons a été caractérisée à l'aide de techniques de microscopie fines telle que la microscopie électronique à transmission (MET). Les micrographies obtenues à partir de l'ébauche de diamètre 9,5 mm et de l'ébauche usinée de diamètre 0,7 mm sont présentées respectivement sur la Figure A - 12a, et les Figure A - 12b et c. L'image présentée sur la Figure A - 12b a été prise au centre de l'échantillon, tandis que la Figure A - 12c correspond à une image prise en extrême surface de l'échantillon.

Les observations MET de l'ébauche usinée mettent en évidence une hétérogénéité de la structure en fonction de la zone observée. Effectivement, au centre de l'échantillon (Figure A - 12b), la microstructure est identique à celle observée sur l'ébauche initiale (Figure A - 12a) : on observe la présence de sous-grains de forme équiaxe composés de nombreuses dislocations. En revanche, les micrographies de l'extrême surface de l'ébauche usinée (Figure A - 12c) permettent de visualiser une zone écrouie composée de très petits grains. Cette zone s'étend sur une profondeur de 2,5 à 3 μm par rapport à la surface de l'échantillon. La taille des grains équiaxe, en extrême surface, est d'environ 200 à 300 nm.

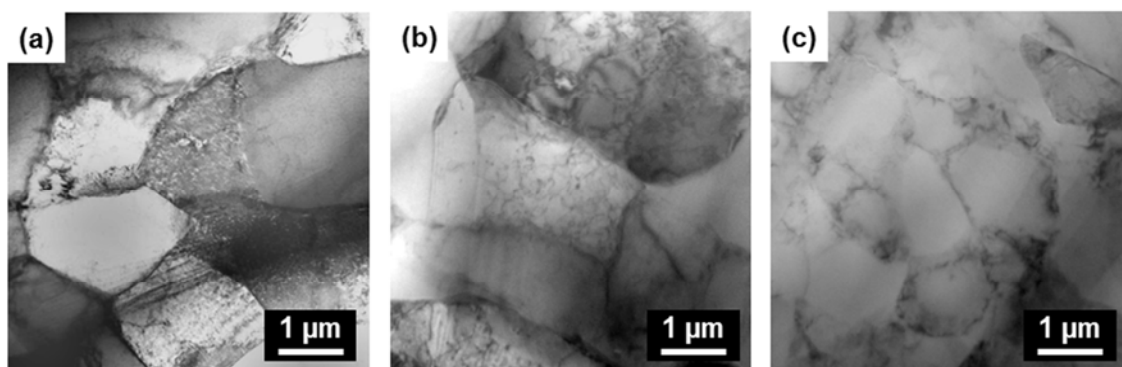


Figure A - 12. Observations MET de (a) l'ébauche initiale (9,5 mm), et de l'ébauche usinée (0,7 mm) (b) au centre et (c) en extrême surface de l'échantillon.

La Figure A - 13 présente les valeurs de nanodureté obtenues pour les ébauches, le fil déformé et le fil recuit. Les valeurs de dureté des ébauches sont les plus faibles. Effectivement, les duretés de l'ébauche initiale et de l'ébauche usinée valent respectivement 0,44 GPa et 0,57 GPa, tandis que le fil déformé et le fil recuit ont une dureté respective de 0,77 GPa et de 0,44 GPa. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment et expliqués en faisant référence à une loi de type Hall-Petch.

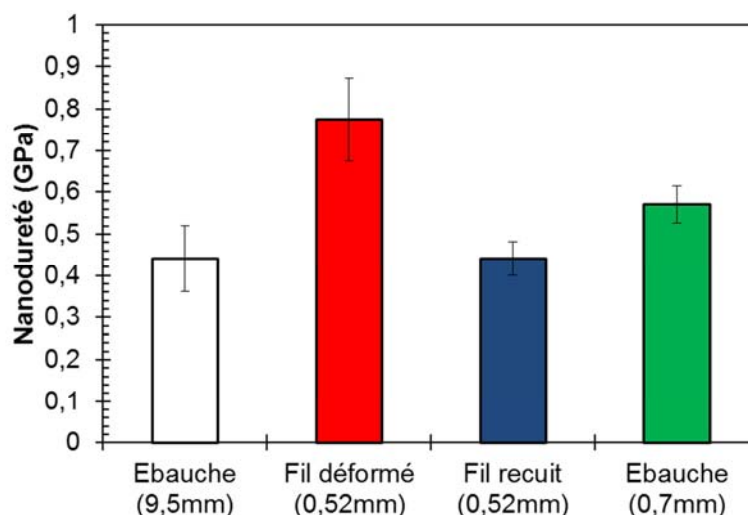


Figure A - 13. Mesures de nanodureté pour les sections transverses des ébauches. Comparaison avec les fils déformé et recuit.

- Comportement en corrosion

Les essais électrochimiques présentés dans cette annexe ont été effectués dans une solution mixte Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$, en prenant en compte la section transversale des échantillons. En accord avec les résultats relatifs à l'étude de la représentativité de la surface exposée présentés dans l'annexe 3, l'électrode de travail pour l'ébauche usinée de diamètre 0,7 mm a également été préparée à partir d'un nombre suffisant de sections transverses pour être représentative de la microstructure testée. L'ensemble des résultats présentés ci-dessous ont été obtenus à partir de trois essais au minimum afin de vérifier la reproductibilité des mesures.

La Figure A - 14 présente les valeurs de potentiels de corrosion obtenues après 3 heures d'immersion pour les ébauches, le fil déformé, et le fil recuit. Les diamètres des échantillons sont rappelés entre parenthèses. Les potentiels de corrosion des ébauches, quel que soit leur diamètre, sont supérieurs au potentiel de corrosion du fil déformé et proches du potentiel de corrosion du fil recuit. Effectivement, le potentiel de corrosion des ébauches de diamètre 9,5 mm et 0,7 mm valent respectivement -475 mV/ECS et -554 mV/ECS tandis que les potentiels de corrosion du fil déformé et du fil recuit sont respectivement de -704 mV/ECS et de -574 mV/ECS. Ces résultats sont en accord avec ceux détaillés dans le Chapitre II qui mettent en évidence une plus forte résistance à la corrosion de l'ébauche par rapport au fil déformé. Les différences de diamètre entre les ébauches ne semblent donc pas modifier de manière significative les valeurs de potentiel de corrosion. De plus, la plus faible valeur du potentiel de corrosion de l'ébauche usinée pourrait s'expliquer par l'écrouissage superficiel en cohérence avec les explications avancées pour ce qui concerne le comportement en corrosion du fil déformé.

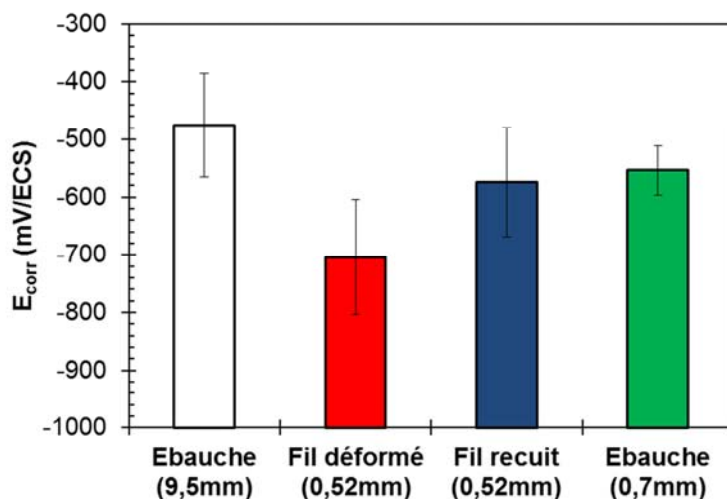


Figure A - 14. Potentiels de corrosion des ébauches obtenus après 3 heures d'immersion dans la solution Na_2SO_4 $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ + NaCl $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Comparaison avec les fils déformé et recuit.

La Figure A - 15 présente les courbes de polarisation des échantillons étudiés. L'allure générale de la courbe de polarisation de l'ébauche usinée de diamètre 0,7 mm est similaire à celle des autres échantillons en alliage AA1370.

De plus, même si les densités de courant anodique de l'ébauche usinée de diamètre 0,7 mm sont supérieures à celle de l'ébauche non usinée de diamètre 9,5 mm, la valeur de potentiel de rupture E_r obtenue pour l'ébauche usinée est à la fois proche de celles de l'ébauche initiale et du fil recuit et également supérieure à celle du fil déformé.

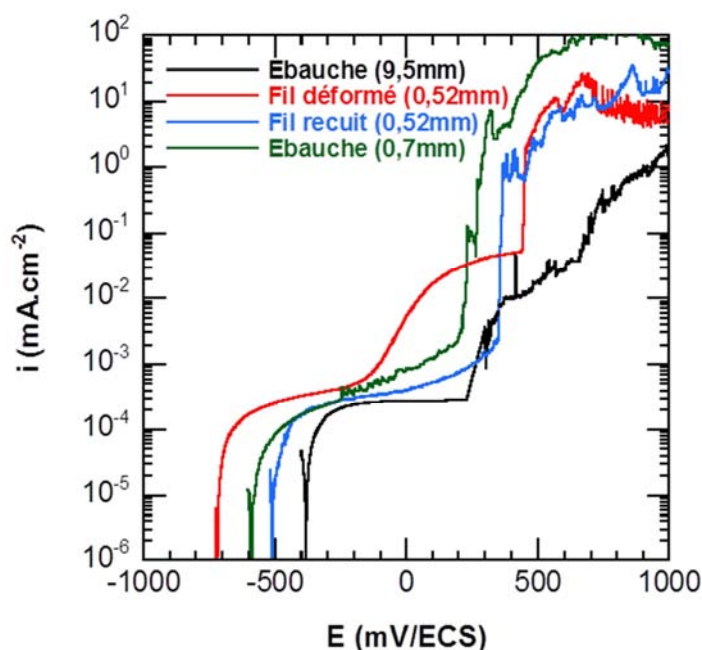


Figure A - 15. Courbes de polarisation pour les ébauches après 1 heure d'immersion dans la solution Na_2SO_4 $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ + NaCl $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Comparaison avec les fils déformé et recuit.

- Conclusion

Les résultats obtenus pour l'ébauche usinée à un diamètre de 0,7 mm, concernant à la fois la microstructure et le comportement en corrosion, sont relativement similaires à ceux obtenus pour l'ébauche de diamètre 9,5 mm. Des différences concernant le potentiel de corrosion et les densités de courant anodique ont toutefois été observées entre les deux échantillons. D'après les observations MET de l'ébauche usinée, ces différences peuvent s'expliquer par la présence d'une couche écrouie en surface de l'ébauche usinée due à l'usinage par tournage. Ces résultats confortent l'hypothèse d'une forte influence de l'écrouissage sur le comportement en corrosion de l'alliage 1370.

Néanmoins, la résistance à la corrosion de l'ébauche, quel que soit le diamètre de l'échantillon, est supérieure à celle du fil déformé. Ainsi les essais électrochimiques réalisés sur l'ébauche usinée permettent d'assurer que les différences de comportement en corrosion mises en évidence dans le Chapitre II ne sont pas liées aux différences de diamètre entre les trois types d'échantillon (ébauche, fil déformé et fil recuit).

ANNEXE 5 : INFLUENCE D'UNE COUCHE EN SURFACE ALTEREE PAR LE POLISSAGE MECANIQUE SUR LES CARACTERISTIQUES DE L'ALLIAGE AA1370

Les étapes de polissage mécanique sur les échantillons préalables aux essais électrochimiques peuvent entraîner la formation d'une couche écrouie en extrême surface dite « ASL » pour « Altered Surface Layer ». Cette couche écrouie peut avoir une influence sur la réponse électrochimique du matériau d'après plusieurs auteurs ((A. Afseth, 2001), (A. Afseth, 2002), (H. Leth-Olsen, 1998), (J. Seong, 2015), (E.V. Koroleva, 1999)).

Concernant notre alliage d'étude, si la formation d'une couche « ASL » avait lieu à la suite des étapes de polissage mécanique, elle pourrait modifier la microstructure en surface de l'alliage, et par conséquent son comportement en corrosion. C'est pourquoi nous avons tenu à vérifier la présence de cette couche écrouie sur nos échantillons et à identifier son impact sur le comportement en corrosion de l'alliage. Cette étude a été effectuée sur une section transverse de l'ébauche de diamètre 9,5 mm.

- Caractérisation de « l'ASL »

La Figure A - 16a présente une vue en coupe réalisée à l'aide d'une préparation au MEB/FIB sur une section transverse de l'ébauche, ayant subi une préparation classique constituée de différentes étapes de polissage mécanique successives. Il est possible de distinguer sur cette coupe la présence en extrême surface d'une zone composée de grains très fins et équiaxes. Cette zone correspond à la couche appelée « ASL » : elle s'étend sur une profondeur de 50 nm par rapport à la surface de l'échantillon. Par ailleurs, les observations n'ont montré aucune différence de distribution des précipités intermétalliques grossiers entre cette couche en surface et les zones au cœur de l'échantillon.

D'après certains auteurs, une attaque chimique par immersion dans une solution d'hydroxyde de sodium permettrait d'enlever la couche « ASL » pour les alliages d'aluminium ((J. Seong, 2015), (E.V. Koroleva, 1999)). Les différentes étapes permettant d'enlever cette couche par attaque chimique sont les suivantes : une fois le polissage mécanique effectué, l'échantillon est immergé dans une solution à 5% massique de NaOH durant 10 secondes à la température de 80 °C, puis rincé dans de l'eau distillée durant 30 secondes, et enfin décapé dans une solution concentrée à 50% massique en HNO₃ durant 15 secondes, l'ensemble étant suivi d'un rinçage durant 30 secondes à l'eau distillée et d'un séchage à l'air froid. La Figure A - 16b correspond à la vue en coupe de l'échantillon attaqué. La suppression de la couche « ASL » est clairement visible. Effectivement, les grains recristallisés observés sur la Figure A - 16a ne sont plus présents, et seule la microstructure caractéristique du cœur de l'échantillon est visible.

Toutefois, l'attaque utilisée pour supprimer la couche « ASL » engendre de nombreuses petites piqûres (<2 µm de profondeur), visibles sur la Figure A - 16c. Ces piqûres peuvent avoir un impact sur le comportement en corrosion de l'alliage.

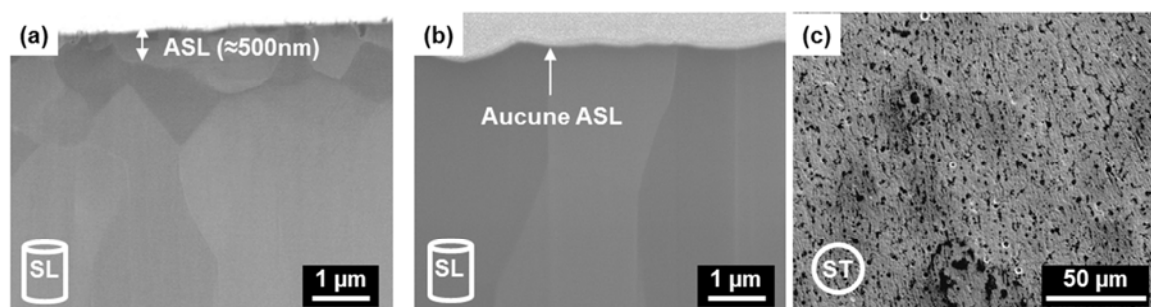


Figure A - 16. Vue en coupe par MEB/FIB d'une section transverse de l'ébauche en AA1370 (a) avant et (b) après une attaque chimique. (c) Observation MEB de la surface attaquée.

Afin de pouvoir étudier l'impact de la couche « ASL » sur le comportement en corrosion de l'alliage sans engendrer de modifications de surface supplémentaires, l'attaque chimique a été substituée par une étape de polissage par vibration. Cette étape de polissage par vibration a été effectuée durant 8 heures en utilisant une suspension diamantée de 1 µm.

D'après les observations MEB/FIB, le polissage par vibration ne permet pas de supprimer définitivement la couche ASL, mais permet néanmoins de réduire l'écrouissage en surface. De plus, cette préparation a l'avantage de ne pas corroder la surface de l'échantillon.

Les essais électrochimiques présentés ci-dessous ont ainsi été réalisés sur une section transverse de l'ébauche pour laquelle l'ASL a été préalablement réduite en ajoutant une étape de polissage par vibration à la préparation de surface de l'électrode. Les résultats seront comparés à ceux obtenus pour l'ébauche, le fil déformé et le fil recuit, qui n'ont pas subi d'étape supplémentaire de polissage par vibration.

- Identification du rôle joué par « l'ASL » sur la réponse électrochimique

La Figure A - 17 présente les valeurs de potentiels de corrosion obtenues après 3 heures d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ pour l'ébauche ayant subi une étape supplémentaire de polissage par vibration, appelée « Ebauche (ASL réduite) ». Les résultats obtenus pour l'ébauche, le fil déformé et le fil recuit n'ayant pas subi de polissage par vibration sont également reportés.

Le potentiel de corrosion de l'ébauche polie par vibration est légèrement supérieur à celui de l'ébauche de référence. Effectivement, le potentiel de corrosion des ébauches avec et sans polissage par vibration valent respectivement -475 mV/ECS et -374 mV/ECS.

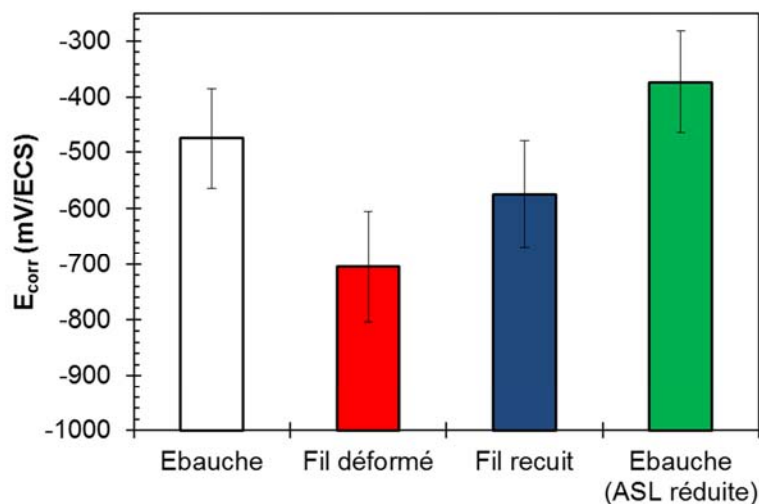


Figure A - 17 . Potentiels de corrosion pour les échantillons AA1370 obtenus après 3 heures d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$.

La Figure A - 18 présente les courbes de polarisation de ces quatre échantillons. L'allure générale de la courbe de polarisation de l'ébauche polie par vibration est similaire à celle des autres échantillons en alliage AA1370.

Même si les valeurs de potentiel de corrosion entre les deux ébauches sont très proches, des différences entre les deux échantillons sont observées au niveau des densités de courant anodique et des potentiels de rupture. Effectivement, lorsque la couche ASL est réduite, une augmentation des densités de courant anodique et une diminution du potentiel de rupture sont visibles. Néanmoins ces différences sont relativement faibles.

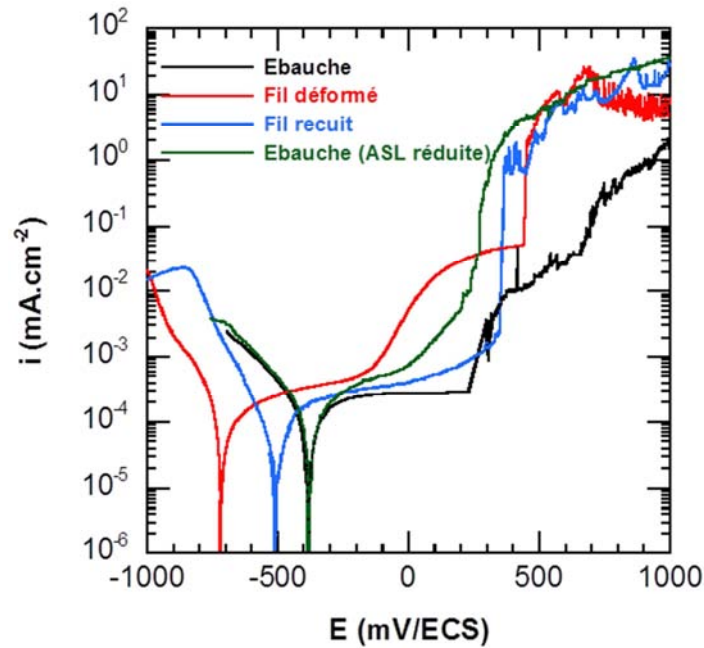


Figure A - 18. Courbes de polarisation pour les échantillons en alliage AA1370 après 1 heure d'immersion dans la solution Na_2SO_4 $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ + NaCl $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Conclusion

En accord avec la littérature, le polissage mécanique des alliages d'aluminium engendre la formation d'une couche écrouie en extrême surface composée de grains recristallisés de très faible taille. L'étude de l'influence de cette couche, appelée « ASL », sur les processus de corrosion est limitée par la capacité à supprimer cette couche sans créer de modifications supplémentaires de la surface du métal. Effectivement, même si les attaques chimiques permettant de supprimer la couche « ASL » sont connues, les phénomènes de piqûres qu'elles génèrent à la surface du métal sont mal maîtrisés.

L'impact de l'écrouissage en extrême surface de l'alliage d'étude sur son comportement en corrosion a tout de même pu être déterminé en comparant les résultats électrochimiques entre un échantillon ayant subi une préparation de surface classique, et un échantillon ayant subi une étape supplémentaire de polissage par vibration, qui permet de réduire l'écrouissage en extrême surface. Les différences de potentiel de corrosion, de densité de courant anodique et de potentiel de rupture observées entre les deux échantillons sont considérées comme négligeables. Néanmoins, dans le cadre de ses travaux de thèse, une attention particulière a été portée à la préparation de surface des échantillons en respectant strictement le même protocole pour tous les échantillons.

ANNEXE 6 : VERIFICATION DE L'HOMOGENEITE DU COMPORTEMENT EN CORROSION DES FILS CONSTITUTIFS DU CABLE

Le Chapitre III de ce manuscrit de thèse est consacré à l'étude du comportement en corrosion d'un câble électrique. Ce câble est constitué de 50 fils de diamètre 0,52 mm en alliage AA1370 ; l'influence des différentes étapes du procédé de mise en forme sur les propriétés de cet alliage a été amplement étudiée dans le Chapitre II. Compte-tenu des résultats obtenus, on pourrait supposer que les fils peuvent avoir des comportements en corrosion intrinsèquement différents, du fait de modes ou de niveaux de déformation différents lors de la mise en forme, et être, en plus, en contact avec des milieux différents (confinement de l'électrolyte lié à la porosité du câble). Ainsi, même si aucune différence significative de composition massique n'a été observée, il nous a paru nécessaire de vérifier l'homogénéité du comportement en corrosion des différents fils constitutifs d'un câble.

- Comportement en corrosion de différents fils prélevés dans un câble

Les essais électrochimiques présentés dans cette annexe ont été effectués dans une solution mixte Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$, en prenant en compte la section transverse des fils. En accord avec les résultats relatifs à l'étude de la représentativité de la surface exposée présentés dans l'annexe 3, les électrodes de travail ont été préparées à partir de 22 sections transverses pour être représentatives de la microstructure testée.

La valeur moyenne et l'écart-type sur les valeurs de potentiel de corrosion de cinq fils prélevés dans le même câble ont été calculés à partir de 7 à 17 mesures après 3 heures d'immersion. Ces données ont été reportées sur la Figure A - 19 sous la forme d'un diagramme de Tukey – appelé diagramme en boîtes.

Aucune différence significative en termes de potentiel de corrosion entre les fils n'est observée. Effectivement, quel que soit le fil prélevé dans le câble, son potentiel de corrosion après 3 heures d'immersion dans la solution mixte Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ est égale à -574 ± 95 mV/ECS. Un écart-type de 95 mV/ECS est en accord avec l'hétérogénéité de la distribution des particules riches en fer.

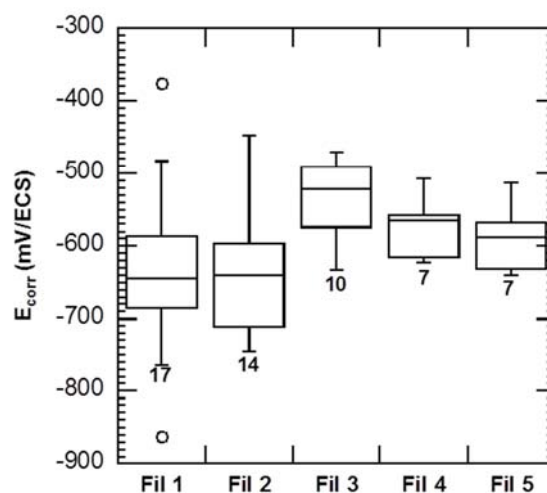


Figure A - 19. Potentiels libres des fils prélevés dans un câble obtenus après 3 heures d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$.

- Conclusion

Cette étude préliminaire portant sur la comparaison des potentiels de corrosion de différents fils constitutifs du câble montre que, globalement, les fils présentent tous le même comportement en corrosion.

Ainsi, les risques de couplage galvanique entre les fils d'un même câble sont considérés comme négligeables et les résultats obtenus pour ce qui concerne le comportement en corrosion particulier du câble ne sont donc pas attribués à des phénomènes de couplage galvanique entre les fils, mais bel et bien à une problématique de confinement de l'électrolyte au sein des cavités du câble mise en évidence dans le Chapitre III.

ANNEXE 7 : MESURE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE SUR L'EBAUCHE EN ALLIAGE AA1370

Dans le troisième chapitre de ce manuscrit, le comportement en corrosion de l'alliage d'aluminium AA1370 sous forme de fils fins de diamètre 0,52 mm et d'un câble constitué de ces 50 fils fins a été étudié à l'aide de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Des mesures d'impédance électrochimique ont également été réalisées sur la section transversale de l'ébauche de diamètre 9,5 mm.

Ces mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites dans le Chapitre III. Elles ont été effectuées dans une solution mixte Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ + NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ en prenant en compte la section transversale de l'échantillon, et ont été obtenues à partir de trois essais au minimum afin de vérifier la reproductibilité des mesures.

- Identification des processus électrochimiques au potentiel de corrosion

Les mesures d'impédance pour l'ébauche ont tout d'abord été réalisées au potentiel de corrosion puis pour différentes conditions expérimentales : en milieux aéré et désaéré afin de s'affranchir de l'influence de l'oxygène dissous.

La Figure A - 20 montre les diagrammes d'impédance tracés après 3 heures d'immersion dans la solution aérée au potentiel de corrosion. Ils sont caractérisés par deux constantes de temps : l'une en basse fréquence et l'autre en haute fréquence.

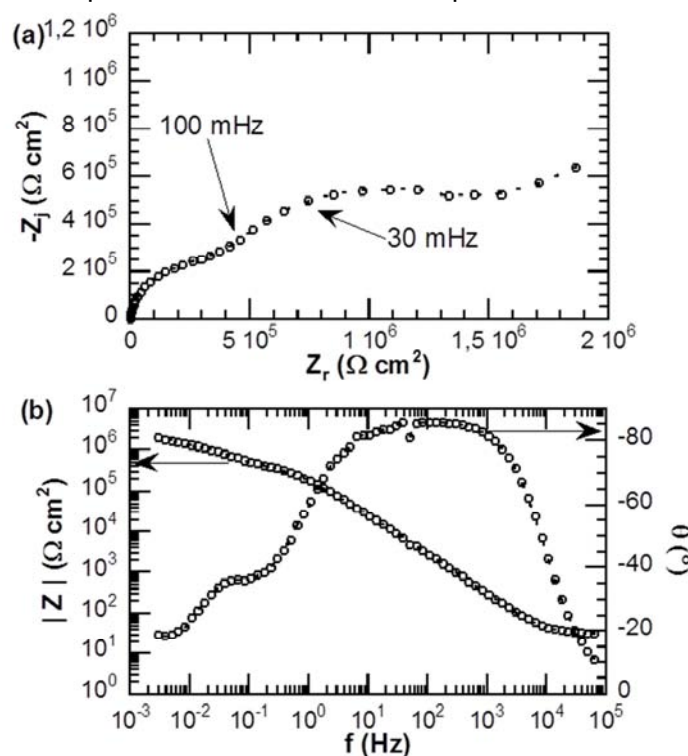


Figure A - 20. Diagrammes d'impédance de l'ébauche après 3 heures d'immersion au potentiel de corrosion dans la solution aérée selon deux représentations (a) représentation de Nyquist et (b) représentation de Bode.

Les diagrammes d'impédance obtenus dans la solution désaérée après 3 heures d'immersion au potentiel de corrosion (Figure A - 22) montrent que la constante de temps située en basses fréquences disparaît et que le module de l'impédance en hautes fréquences est approximativement le même qu'en milieu aéré.

On peut en déduire que la constante de temps en basses fréquences pourrait être liée à la présence de l'oxygène dissous dans la solution électrolytique. Ainsi, la constante de temps située à hautes fréquences pourrait être attribuée au film d'oxyde et la constante de temps située à basses fréquences pourrait être attribuée à la réaction de transfert de charge, en l'occurrence la réaction de réduction de l'oxygène.

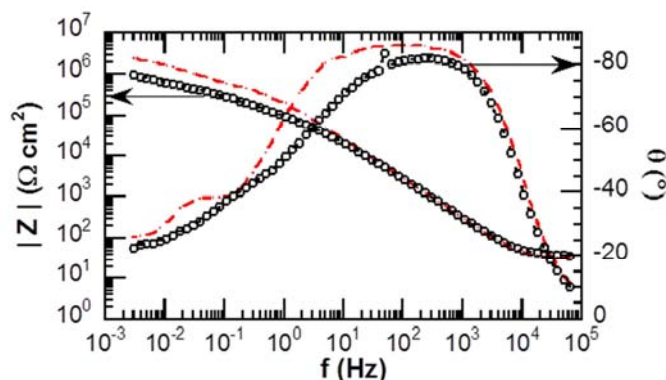


Figure A - 21. Diagramme d'impédance de l'ébauche après 3 heures d'immersion dans la solution désaérée au potentiel de corrosion. Les courbes obtenues en milieu aérée sont rappelées en pointillés rouges.

- Evolution des processus électrochimiques au cours du temps

Les diagrammes d'impédance obtenus au potentiel de corrosion pour différents temps d'immersion dans la solution mixte Na_2SO_4 $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ + NaCl $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ sont présentés sur la Figure A - 22a (représentation de Nyquist) et la Figure A - 22b (représentation de Bode).

Durant les 10 premières heures d'immersion, les diagrammes d'impédance peuvent être décrits comme cela a été fait précédemment pour les mesures réalisées après 3 heures d'immersion. Ils se caractérisent par une constante de temps en basses fréquences associée aux réactions de transfert de charge (oxydation du métal/réduction de l'oxygène), et une constante de temps en hautes fréquences attribuée au film d'oxyde.

En revanche, à partir de 24 heures d'immersion, les diagrammes d'impédance électrochimique évoluent et la réponse en impédance ne correspond plus qu'à une seule constante de temps attribuée à la corrosion du métal. Ainsi lorsque le film passif se rompt, et que les premières piqûres apparaissent, la constante de temps liée aux propriétés du film passif disparaît sur les diagrammes d'impédance ; la boucle observée sur un large domaine de fréquence correspond alors aux réactions de transfert de charge et plus particulièrement à la corrosion du métal.

En parallèle de ces modifications de l'allure générale des diagrammes d'impédance, on observe une diminution de la taille de la boucle capacitive en hautes fréquences lorsque le temps d'immersion augmente. Cette diminution est expliquée par les modifications de la couche passive, qui la rendent moins protectrice au cours du temps d'immersion (Hiroshi Saito, 1979) ainsi qu'à la dégradation en corrosion de l'ébauche.

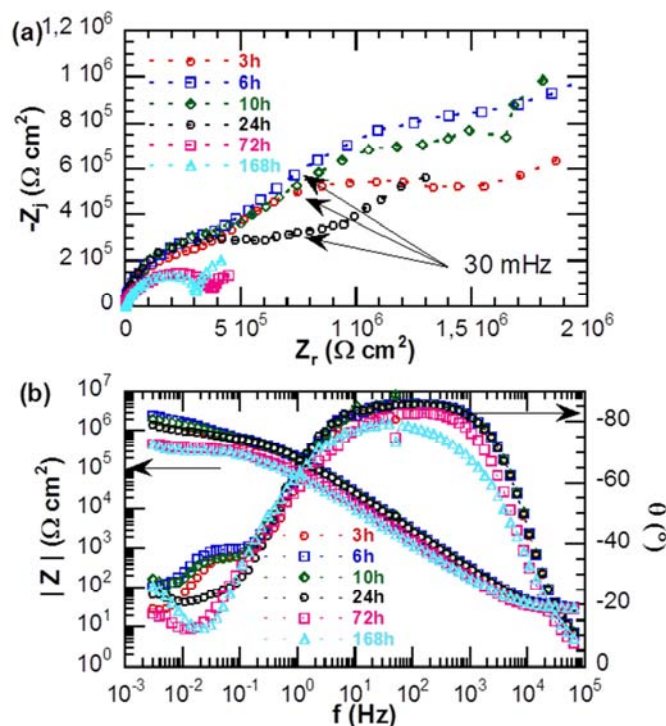


Figure A - 22. Diagrammes d'impédance de l'ébauche obtenus dans la solution mixte $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ après des temps d'immersion (a, b) courts – 3 h, 6 h et 10 h – et (c, d) longs – 24 h, 72 h et 168 h.

De façon à pouvoir évaluer plus quantitativement les cinétiques de dégradation de l'ébauche, les paramètres électrochimiques caractéristiques de l'ébauche ont été évalués.

Aux temps courts (3 h, 6 h, 10 h, 24 h), les paramètres retenus sont, pour la boucle en hautes fréquences caractéristique des propriétés du film d'oxyde, la résistance R_{ox} et les paramètres CPE α_{ox} et Q_{ox} , et pour la boucle en basse fréquence, caractéristique des réactions de transfert de charge, la résistance R_t et seulement pour les temps longs les paramètres CPE α et Q .

Les valeurs de α_{ox} et α ont été déterminées graphiquement en traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence (Figure A - 23a) et en mesurant la valeur de la pente dans le domaine de fréquences associé au comportement CPE (M.E. Orazem, 2006). Les valeurs de Q_{ox} et Q ont également été obtenues graphiquement en traçant le logarithme de Q_{ox} (ou Q) en fonction du logarithme de la fréquence (Figure A - 23b).

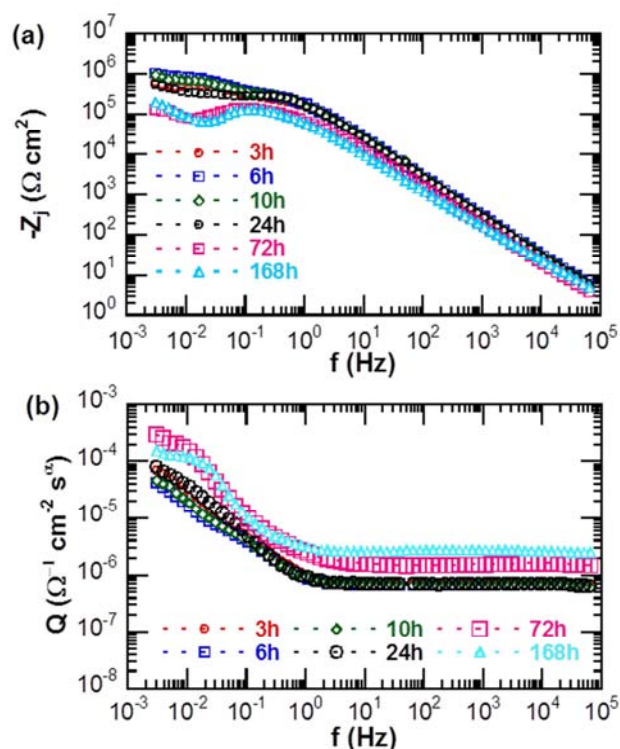


Figure A - 23. (a) partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et (b) Q_{ox} en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques pour l'ébauche après différents temps d'immersion.

Les valeurs des paramètres obtenues graphiquement pour les six temps d'immersion sont reportées dans le Tableau A - 2.

Durant les 24 premières heures, les valeurs de α_{ox} et de Q_{ox} sont constantes, et caractéristiques des propriétés d'une couche d'oxyde (M.E. Orazem, 2006). La formation d'une couche d'oxyde est également traduite par l'augmentation de la résistance R_{ox} au cours des 24 premières heures. Ces résultats sont en accord avec le comportement passif de l'alliage observé dans ce milieu.

Entre 24 heures et 168 heures d'immersion, la légère diminution du paramètre α associée à l'augmentation des valeurs de Q confirme d'une part la modification de la couche passive en termes d'épaisseur et/ou de composition chimique, et d'autre part, la corrosion du métal.

De même, la diminution significative de la résistance R_t après 24 heures d'immersion traduit la rupture de la passivité et confirme l'évolution des processus électrochimiques au cours du temps.

	Temps (h)					
	3	6	10	24	72	168
$R_{ox} (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	360	414	422	420	/	/
α_{ox}	0,96	0,96	0,97	0,97	/	/
$Q_{ox} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n)$	$7,25 \cdot 10^{-7}$	$7,01 \cdot 10^{-7}$	$6,79 \cdot 10^{-7}$	$7,07 \cdot 10^{-7}$	/	/
$R_t (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1971	2438	2059	1415	467	774
α	/	/	/	/	0,95	0,95
$Q (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n)$	/	/	/	/	$1,56 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$

Tableau A - 2. Paramètres obtenus graphiquement à partir des diagrammes d'impédance de l'ébauche pour différents temps d'immersion.

- Conclusion

Les processus électrochimiques mis en jeu au potentiel de corrosion de l'ébauche et leur évolution au cours du temps d'immersion dans la solution contenant des ions chlorures et sulfates sont identiques à ceux déterminés pour le fil de diamètre 0,52 mm. Effectivement, la résistance à la corrosion de l'ébauche est gouvernée par les mêmes phénomènes de corrosion, qui sont la formation d'une couche d'oxyde passive durant les premières heures d'immersion suivie d'une rupture de la passivité traduisant la sensibilité à la corrosion par piqûre de l'alliage dans ce milieu.

En revanche, les valeurs de résistance (R_{ox} et R_t), plus élevées pour l'ébauche que pour le fil, sont en bon accord avec les résultats présentés dans le Chapitre II, montrant une résistance à la corrosion similaire pour l'ébauche et le fil recuit avec toutefois un potentiel de corrosion en particulier plus anodique pour l'ébauche.

RÉFÉRENCES

- A -

A. Afseth J.H. Nordlien, G.M. Scamans, K. Nisancioglu Effect of heat-treatment on electrochemical behaviour of aluminum alloy AA3005 [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2002. - Vol. 44:145-162.

A. Afseth J.H. Nordlien, G.M. Scamans, K. Nisancioglu Effect of heat-treatment on filiform corrosion of aluminum alloy AA3005 [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 2001. - 2093-2109 : Vol. 43.

- E -

E.V. Koroleva G.E. Thompson, G. Hollrigl, M. Bloeck Surface morphological changes of aluminum alloys in alkaline solution: effect of second phase material [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1999. - 1475-1495 : Vol. 41.

- H -

H. Leth-Olsen J.H. Nordlien, K. Nisancioglu Filiform corrosion of aluminum sheet III. Microstructure of reactive surfaces [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1998. - 2051-2063 : Vol. 40.

Hiroshi Saito Toshio Shibata, Go Okamoto The inhibitive action of bound water in the passive film of stainless steel against chloride corrosion [Revue]. - [s.l.] : Corrosion Science, 1979. - 693-708 : Vol. 19.

- J -

J. Seong F. Yang, F. Scheltens, G.S. Frankel, N. Sridharb Influence of the Altered Surface Layer on the Corrosion of AA5083 [Revue]. - [s.l.] : J. Electrochem. Soc., 2015. - C209-C218 : Vol. 162.

- M -

M.E. Orazem N. Pébère, B. Tribollet Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data [Revue]. - [s.l.] : Journal of The Electrochemical Society, 2006. - B129-B136 : Vol. 153 (4).

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure A - 1. Procédé de mise en forme des fils fins en alliage AA1370.....	213
Figure A - 2. Observations MO après attaque métallographique au réactif de Keller (a) du fil déformé (1,34 mm) et (b) de l'ébauche (9,5 mm). Observations MET des fils déformés de diamètre (c) 1,34 mm et (d) 0,52 mm.....	214
Figure A - 3. (a) densités surfaciques pour les sections transverses et longitudinales et (b) distribution en taille des intermétalliques grossiers pour les sections transverses de l'ébauche et, des fils déformés de 0,52 mm et 1,34 mm de diamètre.....	215
Figure A - 4. Mesures de nanodureté pour les sections transverse et longitudinale de l'ébauche et des fils déformés de 0,52 mm et 1,34 mm de diamètre.....	215
Figure A - 5. Potentiels de corrosion de l'ébauche et des fils déformés de diamètres 0,52 mm et 1,34 mm après 3 heures d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ +NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ pour les sections transverses.....	216
Figure A - 6. Courbes de polarisation pour l'ébauche et les fils déformés de diamètre 0,52 et 1,34 mm obtenues après 1 heure d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ +NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ pour les sections transverses.	217
Figure A - 7. Observations MET du fil après recuit (a, b) au laboratoire et (c, d) en industrie et (e) du fil déformé avant recuit.....	220
Figure A - 8. Mesures de nanodureté pour l'ébauche, le fil déformé et les fils recuits. .	220
Figure A - 9. Potentiels libres de l'ébauche, du fil déformé et des fils recuits obtenus après 3 heures d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ +NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ pour les sections transverses et longitudinales.	221
Figure A - 10. Courbes de polarisation pour l'ébauche, le fil déformé et les fils recuits obtenues après 1 heure d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ +NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ pour les sections transverses.	222
Figure A - 11. Dispersion des valeurs de potentiels de corrosion obtenues dans la solution Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ +NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$ pour différentes électrodes de travail réalisées à partir des fils déformés.	223
Figure A - 12. Observations MET de (a) l'ébauche initiale (9,5 mm), et de l'ébauche usinée (0,7 mm) (b) au centre et (c) en extrême surface de l'échantillon.	225
Figure A - 13. Mesures de nanodureté pour les sections transverses des ébauches. Comparaison avec les fils déformé et recuit.	226
Figure A - 14. Potentiels de corrosion des ébauches obtenus après 3 heures d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ +NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$. Comparaison avec les fils déformé et recuit.	227
Figure A - 15. Courbes de polarisation pour les ébauches après 1 heure d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ +NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$. Comparaison avec les fils déformé et recuit.	227
Figure A - 16. Vue en coupe par MEB/FIB d'une section transverse de l'ébauche en AA1370 (a) avant et (b) après une attaque chimique. (c) Observation MEB de la surface attaquée.....	229
Figure A - 17 . Potentiels de corrosion pour les échantillons AA1370 obtenus après 3 heures d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ +NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$	230
Figure A - 18. Courbes de polarisation pour les échantillons en alliage AA1370 après 1 heure d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ +NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$	231
Figure A - 19. Potentiels libres des fils prélevés dans un câble obtenus après 3 heures d'immersion dans la solution Na_2SO_4 10^{-1} mol.L $^{-1}$ +NaCl 10^{-3} mol.L $^{-1}$	233
Figure A - 20. Diagrammes d'impédance de l'ébauche après 3 heures d'immersion au potentiel de corrosion dans la solution aérée selon deux représentations (a) représentation de Nyquist et (b) représentation de Bode.	235
Figure A - 21. Diagramme d'impédance de l'ébauche après 3 heures d'immersion dans la solution désaérée au potentiel de corrosion. Les courbes obtenues en milieu aérée sont rappelées en pointillés rouges.	236
Figure A - 22. Diagrammes d'impédance de l'ébauche obtenus dans la solution mixte Na_2SO_4 + NaCl après des temps d'immersion (a, b) courts – 3 h, 6 h et 10 h – et (c, d) longs – 24 h, 72 h et 168 h.....	237

Figure A - 23. (a) partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et (b) Q_{ox} en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques pour l'ébauche après différents temps d'immersion. 238

Tableau A - 1. Aires correspondantes aux différentes électrodes de travail..... 223

Tableau A - 2. Paramètres obtenus graphiquement à partir des diagrammes d'impédance de l'ébauche pour différents temps d'immersion. 238

